

## **GRUPO DE FÍSICA DE MATERIALES COMPLEJOS (GFMC)**



### **CARACTERIZACIÓN DIELECTRICA DE PELÍCULAS DELGADAS FERROELÉCTRICAS**

#### **DIELECTRIC CHARACTERIZATION IN FERROELECTRIC THIN FILMS**

Trabajo presentado como requisito para optar al grado de Master en Física Aplicada

**Autor:** David Hernández Martín email: [davidhernandezmartin@hotmail.com](mailto:davidhernandezmartin@hotmail.com)

**Director:** Dr. Carlos León Yebra email: [carlos.leon@fis.ucm.es](mailto:carlos.leon@fis.ucm.es)

Madrid, Junio 2012



Palabras clave: ferroelectricidad, película delgada, polarización remanente, dominios ferroeléctricos, relajación dieléctrica.

Key words: ferroelectricity, thin film, remanent polarization, ferroelectric domains, dielectric relaxation.

## **RESUMEN**

Los materiales ferroeléctricos se caracterizan por retener un dipolo eléctrico permanente en ausencia de campo eléctrico. Debido a esta peculiaridad, los materiales ferroeléctricos podrían ser usados como memorias ferroeléctricas de acceso aleatorio (FERAMs), lo que revolucionaría el almacenamiento de datos en los dispositivos electrónicos. En este trabajo, presentamos un experimento de caracterización de películas delgadas ferroeléctricas de titanato de bario. Utilizando sustratos de titanato de estroncio, hemos crecido 30 nm de manganita de lantano estroncio, que por su carácter metálico sirve como electrodo, y sobre ella películas delgadas de titanato de bario con espesores entre 20nm y 100nm. Utilizando una máscara mecánica se han depositado posteriormente electrodos de platino para la caracterización de sus propiedades ferroeléctricas.

Se ha medido la variación con la temperatura de la polarización remanente y del campo coercitivo de muestras con distintos espesores de titanato de bario. Asimismo, se ha estudiado la dinámica de los dominios ferroeléctricos, estimando el tiempo de respuesta de los dominios ferroeléctricos al campo eléctrico en aproximadamente 1ms.

## **SUMMARY**

The ferroelectric materials retain a permanent electric dipole in the absence of an electric field. Due to this feature, they might be potentially used in ferroelectric random access memory (FERAMs), which could revolutionize the data storage in electronic devices. In this project, we have performed a characterization experiment of ferroelectric barium titanate thin films. We have used strontium titanate substrates where we have grown 30nm thick lanthanum strontium manganite film as metallic electrode for electric measurements, and we have grown on top barium titanate thin films with varying thickness between 20nm and 100nm. Platinum electrodes have been deposited afterwards in order to optimize the ferroelectric characterization of the samples.

We have measured the temperature dependence variation of the remanent polarization and of the coercive field, for several samples with different thickness of barium titanate. Furthermore, we have studied the dynamics of ferroelectric domains, estimating the response time of ferroelectric domains to the applied electric field around 1ms.

<b>INDICE</b>	<b>Página</b>
1. Motivación y objetivos	3
2. Introducción	6
3. Realización experimental	10
3.1 Sistema de pulverización catódica	10
3.2 Equipo Radiant de medidas ferroeléctricas	11
3.2.1 Hysteresis Task	12
3.2.2 Remanent Hysteresis Task	14
3.2.3 PUND Task	17
3.3 Sistema criogénico	19
3.4 Espectroscopia de impedancias (Novocontrol)	20
3.5 PFM	21
4. Resultados experimentales	22
4.1 Caracterización ferroeléctrica. Saturación a temperatura ambiente.	23
4.2 Dependencia en temperatura.	26
4.3 Medidas de relajación	29
4.3.1 Perfiles PUND con el Radiant	30
4.3.2 Medidas de espectroscopia de impedancias.	31
4.4 Dependencia con el espesor.	32
4.5 Medidas de respuesta piezoeléctrica con PFM.	37
5. Conclusiones.	39
BIBLIOGRAFIA	40

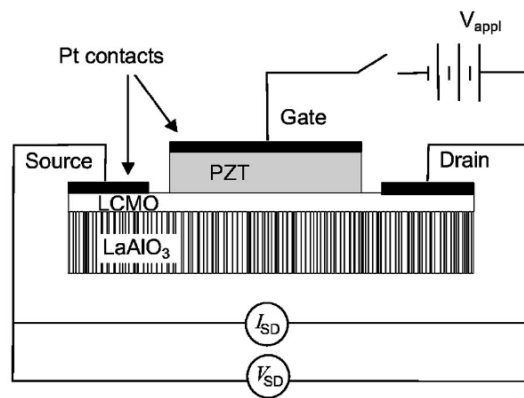
## 1. Motivación y objetivos

La cantidad de información almacenada actualmente en el mundo está alcanzando los  $5 \times 10^{21}$  bit – un número tan grande que es aproximadamente un millón de veces el número de granos de cereal producidos en la Tierra en un año [1]. Además, este número de bits almacenados aumenta rápidamente pues se duplica cada tres años aproximadamente. Esto ha motivado esfuerzos para encontrar y producir soluciones de memoria digital mejoradas que tengan mejor fiabilidad, menor consumo de potencia, menor coste, y crucialmente, mayor densidad de almacenamiento. El mercado de almacenamiento de datos está dominado por las unidades de disco duro (HDDs por sus siglas en inglés, hard-disk drives) y las memorias Flash. Las HDDs proveen las soluciones de más alta capacidad, con un imbatible coste por bit. Pero también son lentos y propensos a fallos, causando la pérdida de documentos o datos. Las memorias de estado sólido como las Flash, omnipresentes hoy día en barras de memoria y tarjetas de memoria para cámaras, son más rápidas y más robustas que las HDDs. Sin embargo, no pueden igualar el coste por bit y la máxima capacidad de almacenamiento de las HDDs. Pero son apropiadas para los dispositivos electrónicos móviles, y el consenso es que la mayoría de las soluciones futuras del almacenamiento de datos estarán basadas en memorias de estado sólido.

La cuestión es como incrementar la densidad de almacenamiento y reducir el coste de las memorias de estado sólido mientras se mantiene su buena actuación (acceso rápido a los datos, bajo consumo y alta capacidad de resistencia). Siguiendo el consejo del físico Richard Feynman, los investigadores llevan décadas explotando “The room at the bottom”, intentando reducir el tamaño de las células de memoria. En la actualidad, la célula de memoria Flash comercial más pequeña tiene un tamaño lateral de 80 nanómetros. Para reducir aún más el tamaño de las células de memoria deben resolverse los problemas relacionados con las pérdidas de carga eléctrica, causantes del borrado indeseado de datos, y cuestiones generales de fiabilidad, constituyendo de hecho un reto aún mayor que la reducción del tamaño de la célula. Una solución sería incrementar la densidad de almacenamiento apilando colecciones bidimensionales de células de memoria y crear estructuras tridimensionales, explotando de ese modo la reducción del tamaño lateral de las células de memoria (“The room at the top”). Sin embargo, la implementación práctica sería extremadamente difícil en términos de circuitería.

Recientemente, Lee y colaboradores [2] han propuesto otro método de almacenamiento de datos que explota “The room inside” la célula de memoria en sí misma para almacenar más que simplemente un bit de información. Los autores aluden a las memorias de acceso aleatorio ferroeléctricas (FERAMs), que con el cambio de fase y las memorias magnéticas, son un tipo alternativo de tecnología de memorias de acceso aleatorio no volátil. En una célula FERAM, un bit de información (un estado lógico “1” o “0”) está normalmente almacenado en la dirección (arriba o abajo) de polarización de un material ferroeléctrico – aquél que puede retener un dipolo eléctrico permanente en la ausencia de un campo eléctrico. La polarización de un ferroeléctrico es la suma de los dipolos eléctricos presentes en cada celda unidad del material [3-6]. Su dirección puede ser conmutada por aplicación de un voltaje, como la magnetización en un ferromagnético (material que mantiene un dipolo magnético en ausencia de campo magnético) puede ser invertida con un campo magnético. Cuando se aplica un voltaje para invertir una polarización ferroeléctrica, normalmente no se invierten todos los dipolos constituyentes del material homogéneamente. En su lugar, pequeñas regiones (llamadas dominios), cada uno con su propia polarización, nuclea y entonces progresivamente se expanden. De aquí la importancia de entender y optimizar la dinámica de los dominios ferroeléctricos, pues determina los tiempos de respuesta de estos dominios al campo eléctrico, así como los tiempos de relajación de la polarización remanente (y por tanto de la información almacenada). La densidad de almacenamiento de las FERAMs actuales es diez veces más baja que las de las memorias Flash; pero explotando los dominios ferroeléctricos podrían mejorar enormemente. Junto con su excelente potencia de consumo, resistencia y tiempos de escritura; tal densidad de almacenamiento mejorada posicionaría las FERAMs en la carrera hacia una memoria universal.

En la figura 1, se puede ver una representación esquemática de un transistor MOSFET provisto de un aislante ferroeléctrico en la puerta [3, 7-12]. La principal ventaja sustentada por esta modificación es que el ferroeléctrico retiene una polarización remanente y dicha polarización ferroeléctrica crea un campo eléctrico que modifica, en función de su valor, las propiedades de conducción del canal. Esto permite por tanto almacenar información que puede leerse posteriormente mediante el valor de la corriente entre fuente y drenador.



**Figura 1.** Dispositivo para almacenamiento de memoria basado en un transistor efecto campo con un aislante ferroeléctrico ( $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ ,  $0 \leq x \leq 1$ , (PZT)) en la puerta

El **objetivo general** de este trabajo de investigación consiste en el crecimiento y caracterización dieléctrica de películas delgadas ferroeléctricas de espesor nanométrico. El Grupo de Física de Materiales Complejos, del Departamento de Física Aplicada III, donde se ha llevado a cabo la investigación, tiene una dilatada experiencia en el crecimiento de películas delgadas de óxidos complejos, así como en la caracterización de sus propiedades eléctricas. No obstante, sólo recientemente dispone de un equipo de medidas Radiant para la caracterización de materiales ferroeléctricos, por lo que la instalación y puesta a punto de este equipo de medidas ha sido uno de las tareas de este trabajo. A continuación se detallan los **objetivos específicos** del trabajo:

- Crecimiento de películas delgadas de titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ , BTO) con espesores entre 20 y 100 nm.
- Optimización de tamaño, material y método de depósito de electrodos sobre la película de BTO para la posterior caracterización de sus propiedades ferroeléctricas.
- Instalación y puesta en funcionamiento del equipo Radiant para medidas de propiedades ferroeléctricas.
- Medida de las propiedades ferroeléctricas de las películas de BTO fabricadas, determinando los valores de polarización remanente y del campo coercitivo así como su posible variación con la temperatura.

- Estudio de la respuesta dinámica de la polarización eléctrica en las películas de BTO fabricadas, y el posible efecto de la existencia de dominios en dicha respuesta, mediante medidas dieléctricas en función de la frecuencia.

## 2. Introducción

Como se ha comentado anteriormente en el apartado de objetivos, en el presente trabajo se han estudiado las propiedades ferroeléctricas de películas delgadas de titanato de bario. Procede pues en primer lugar describir algunos detalles de este material que son relevantes para su comportamiento como ferroeléctrico. El titanato de bario es un óxido que cristaliza en estructura perovskita. Las perovskitas son una familia de compuestos de fórmula química genérica  $ABO_3$ , donde A y B representan respectivamente un catión o una mezcla de dos o más de estos elementos. Las propiedades físicas de esta familia de compuestos son muy diversas: en función de la composición y el orden catiónico, pueden ser metálicos o aislantes y exhibir diferentes tipos de orden estructural y magnético. Así pues, las perovskitas que presentan ferroelectricidad en la forma cristalina volúmica (“bulk”) son una subfamilia; otros compuestos relacionados podrían tener una tendencia a la inestabilidad ferroeléctrica que, como en el caso del titanato de estroncio, no se manifiesta en “bulk”. La prevalencia de las distorsiones para los compuestos que cristalizan en la estructura perovskita está relacionada con la frustración estructural de la estructura perovskita cúbica considerada como un sólido iónico. Un criterio empírico para la estabilidad de la estructura perfecta tipo perovskita fue propuesto por Goldschmidt [13], basado en el concepto de radio iónico y las siguientes reglas:

- (i) Un catión estará rodeado por el máximo número de aniones que pueda tocar.
- (ii) Todos los aniones deben tocar los cationes y la distancia anión – catión se obtiene como la suma de sus radios iónicos.

Siguiendo las reglas de Goldschmidt, esta condición proporciona una relación ideal entre radios iónicos en la estructura perovskita cúbica ideal:

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O). \quad (1)$$

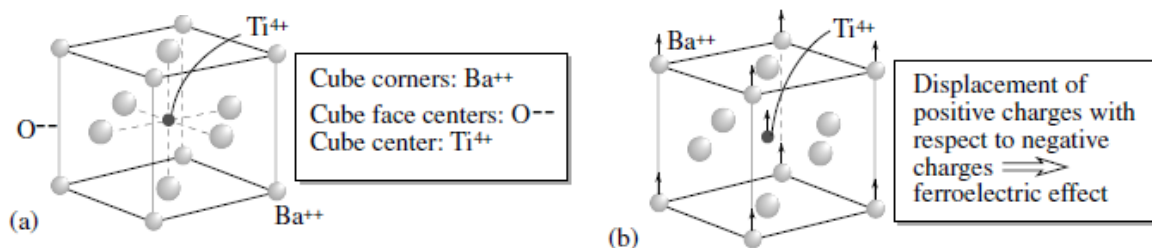


En general, esta relación no se satisface completamente. La desviación puede ser medida a través de un factor de tolerancia  $t$  definido como:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2)$$

Goldschmidt demostró que la estructura perovskita se forma cuando la condición expresada por (1) se satisface ( $t \approx 1$ ). Cuando  $t > 1$ , la estructura desarrolla una pequeña distorsión polar, como en el titanato de bario  $\text{BaTiO}_3$ . A la inversa, cuando  $t$  es sólo ligeramente menor que la unidad, las rotaciones y la inclinación de los octaedros de oxígeno estará favorecida, como en el titanato de estroncio  $\text{SrTiO}_3$ .

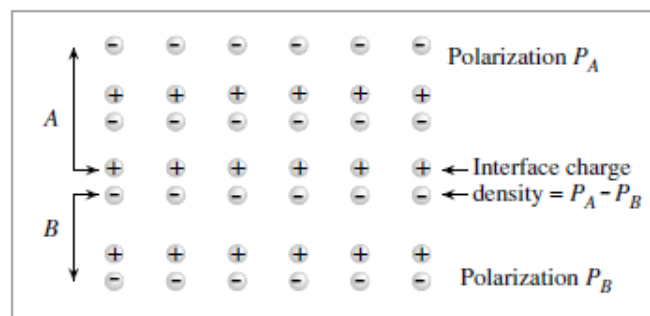
La estructura perovskita del titanato de bario puede ser considerada como una disposición cúbica de octaedros  $\text{TiO}_6$  con iones Ba rellenando los huecos entre los octaedros. A la temperatura de 393 K, el titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ) experimenta una transición de fase (de la estructura cúbica por encima de 393 K a la tetragonal por debajo de los 393 K). Además experimenta otra transición de fase cerca de los 278 K (transición de fase tetragonal a ortorrómbica) y una última transición aproximadamente alrededor de los 183 K (transición de fase ortorrómbica a romboédrica). Cada transición está acompañada por pequeños desplazamientos atómicos, dominados por el desplazamiento del catión  $\text{Ti}^{4+}$  relativo a la red de octaedros de oxígeno (ver figura 2) [14].



**Figura 2.** El comportamiento ferroeléctrico en el  $\text{BaTiO}_3$  es debido al desplazamiento de carga neto de los iones negativos (oxígeno) respecto de los positivos (bario y titanio).

Por debajo de 393 K, en las sucesivas fases ferroeléctricas, el eje polar está alineado respectivamente a lo largo de las direcciones  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$  correspondientes a las direcciones de los desplazamientos atómicos con respecto a sus posiciones en la estructura cúbica de referencia. La explicación que da cuenta de este desplazamiento es la reducción de

la energía del sistema por hibridación de los orbitales d del Ti con los orbitales p del O. Las polarizaciones eléctricas medidas en las fases romboédrica, ortorrómbica y tetragonal son  $33 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $36 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y  $27 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , respectivamente. Como se ha podido constatar, las propiedades del titanato de bario ya han sido ampliamente estudiadas en volumen “bulk”. Mientras que gran parte de la física requerida para entender los ferroeléctricos en película delgada puede ser desarrollada desde el entendimiento de los ferroeléctricos masivos, hay también comportamientos específicos a las películas delgadas que no son análogos al volumen. Uno de las diferencias más importantes es que una película delgada ferroeléctrica no puede ser considerada de forma aislada, pues sus propiedades reflejan el sistema entero formado por la película delgada, los electrodos, las intercaras, así como el sustrato utilizado para crecer la película [3]. En particular la carga superficial interfacial tiene una relevancia significativamente mayor en las películas delgadas que en el volumen (ver figura 3).

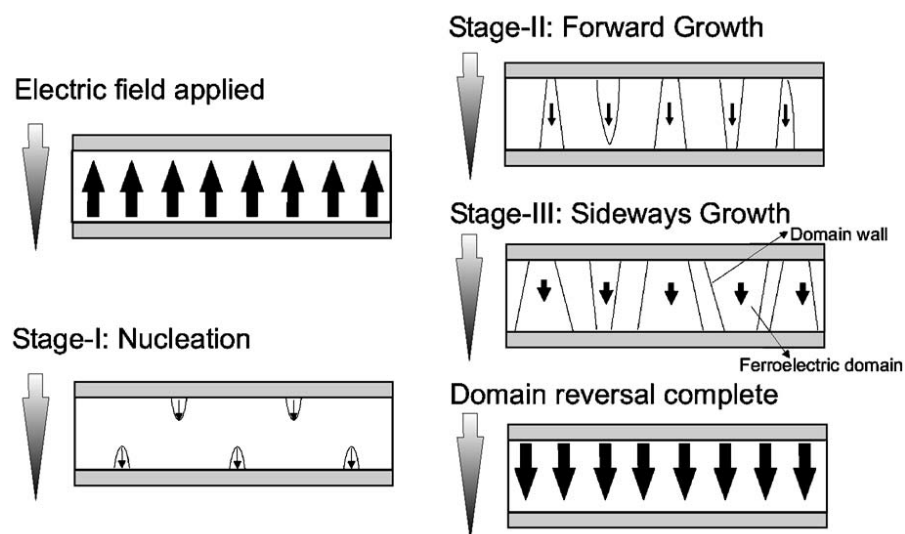


**Figura 3.** Representación de la densidad de carga superficial en la intercara de dos materiales polares.

Mientras que los materiales ferroeléctricos masivos son tradicionalmente tratados como buenos aislantes, al adelgazar las películas se hace más apropiado tratarlos como semiconductores con un bandgap bastante grande. Estas observaciones son clave para entender el potencial y la ejecución de los dispositivos ferroeléctricos, y sobretodo entender por qué en ocasiones el comportamiento no es el esperado.

Los materiales ferroeléctricos están caracterizados por unos estados degenerados de mínima energía con una polarización remanente conmutable dirigida en sentidos opuestos y separados por una barrera de energía. A diferencia de los materiales ferromagnéticos, en los que la dirección de magnetización rota libremente  $180^\circ$  entre dominios polarizados en sentido opuesto, dando lugar a unas paredes de dominio anchas (del orden de cientos de

nanómetros), los ferroeléctricos presentan un eje de polarización determinado por la estructura cristalina del material. Como resultado, la orientación de la polarización cambia muy abruptamente entre dominios polarizados en sentido opuesto, con magnitud nula localmente en el centro de paredes de dominio que son extremadamente delgadas (del orden de pocas constantes de red). Así pues, cuando un campo eléctrico es aplicado, el ferroeléctrico conmuta por la nucleación y crecimiento de dominios y no por la reorientación espontánea de toda la polarización de un dominio en un único paso. En contraste a los ferromagnéticos, donde la conmutación (switching) solamente ocurre por los movimientos hacia los laterales de las paredes de dominio existentes, los ferroeléctricos típicamente conmutan por la generación de nuevos dominios invertidos en sitios particulares de nucleación, que no son aleatorios [15]. La etapa inicial es nucleación de dominios opuestos al electrodo, seguidos por la rápida propagación hacia adelante a través de la película, y entonces un lento ensanchamiento de los dominios (véase la figura 4) [3]. En las perovskitas, la etapa final de la conmutación es mucho más lenta que las otras dos.



**Figura 4.** Las tres etapas de la inversión de dominios ferroeléctricos en una película delgada de titanato de bario: I, nucleación (rápida); II, crecimiento hacia adelante (rápida); crecimiento lateral (lenta).

En el siguiente apartado se describen las principales técnicas y equipos experimentales utilizados en este trabajo.

### 3. Realización experimental

#### 3.1 Sistema de pulverización catódica

Las muestras de titanato de bario (BTO) empleadas en los experimentos han sido crecidas mediante un sistema de pulverización catódica (ver figura 5), también conocido como “sputtering”, que consta de los siguientes componentes: una cámara de vacío donde tiene lugar la pulverización catódica, y un sistema de vacío, que permite la limpieza de la cámara mediante la evacuación del aire presente en la misma. Para realizar esta función, el equipo lleva integradas dos bombas de vacío [16]:

- bomba turbomolecular, que permite alcanzar un vacío en la cámara del orden de  $10^{-6}$  mbar. Asimismo puede proporcionar un flujo estacionario de oxígeno en la cámara por medio de una reducción de la sección de entrada de la bomba que permite el crecimiento de películas delgadas en alta presión de oxígeno, proporcionando condiciones óptimas para el crecimiento de óxidos.
- bomba de membrana, empleada para dos funciones: realizar el pre-vacío de la cámara, alcanzando  $10^{-1}$  mbar, y servir de apoyo a la bomba turbomolecular.



**Figura 5.** Sistema de pulverización catódica, en la sala blanca del Dpto de Física Aplicada III, donde se han crecido las muestras de este trabajo.

En el interior de la cámara se encuentran los blancos de los materiales que se van a crecer (colocados en línea en un brazo móvil automatizado mediante la conexión del control a un

PC), así como los sustratos sobre los que se van a depositar los diferentes materiales. La introducción del oxígeno se realiza a través de una válvula de agujas para poder tener control sobre el flujo de gas estacionario, o bien a través de una válvula de venteo para obtener una elevada presión en un corto plazo de tiempo.

En unas condiciones de temperatura y presión de 900 °C y 3.2 mbar respectivamente, y utilizando como sustrato el titanato de estroncio (STO), se ha depositado una película delgada de manganita de lantano estroncio ( $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , LSMO) de 30 nm de espesor para que actúe como electrodo inferior en las medidas eléctricas. El LSMO se ha elegido por su comportamiento metálico por debajo de temperatura ambiente, así como su crecimiento epitaxial sobre el sustrato. Posteriormente, encima de la capa de LSMO se ha crecido la película delgada de titanato de bario objeto de estudio. Se han producido distintas muestras con espesores de entre 20 y 100 nm. Finalizado el crecimiento, la muestra es oxigenada hasta alcanzar 900mbar a 780 °C y recocida posteriormente a 750 °C.

### *3.2 Equipo Radiant de medidas ferroeléctricas*

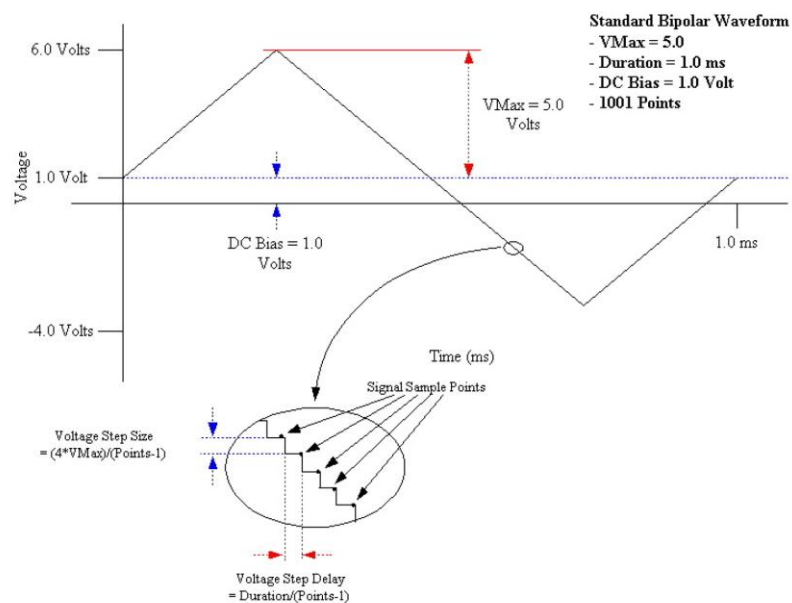
Uno de los puntos críticos en la realización de medidas de caracterización de ferroeléctricos es la deposición de electrodos metálicos. En este trabajo se ha utilizado platino (Pt) por su buena adherencia y elevada función de trabajo, que minimiza la posibilidad de reacciones redox en la intercara. Asimismo es importante que el área o sección de los electrodos sea lo más pequeña posible, para minimizar el efecto de la ineludible presencia de “pinholes” en la película delgada y las corrientes de pérdidas (o fuga) asociadas a dichos “pinholes”. Dado el pequeño tamaño de los electrodos utilizados es importante también optimizar el método de realizar sus contactos macroscópicos para las medidas eléctricas. En este trabajo se han utilizado contactos mediante pintura de plata, mediante indio, así como mediante microsoldadura, proporcionando este último el mejor resultado. Una vez realizados los contactos se ha procedido a realizar distintos tipos de medidas utilizando un equipo de la firma Radiant [17].

El Radiant es un equipo de medida específicamente diseñado para la caracterización de muestras ferroeléctricas. Como se detalla a continuación, permite realizar medidas utilizando distintos procedimientos o protocolos basándose en un software que distingue distintas tareas (tasks) optimizadas para la detección de la variación de la densidad

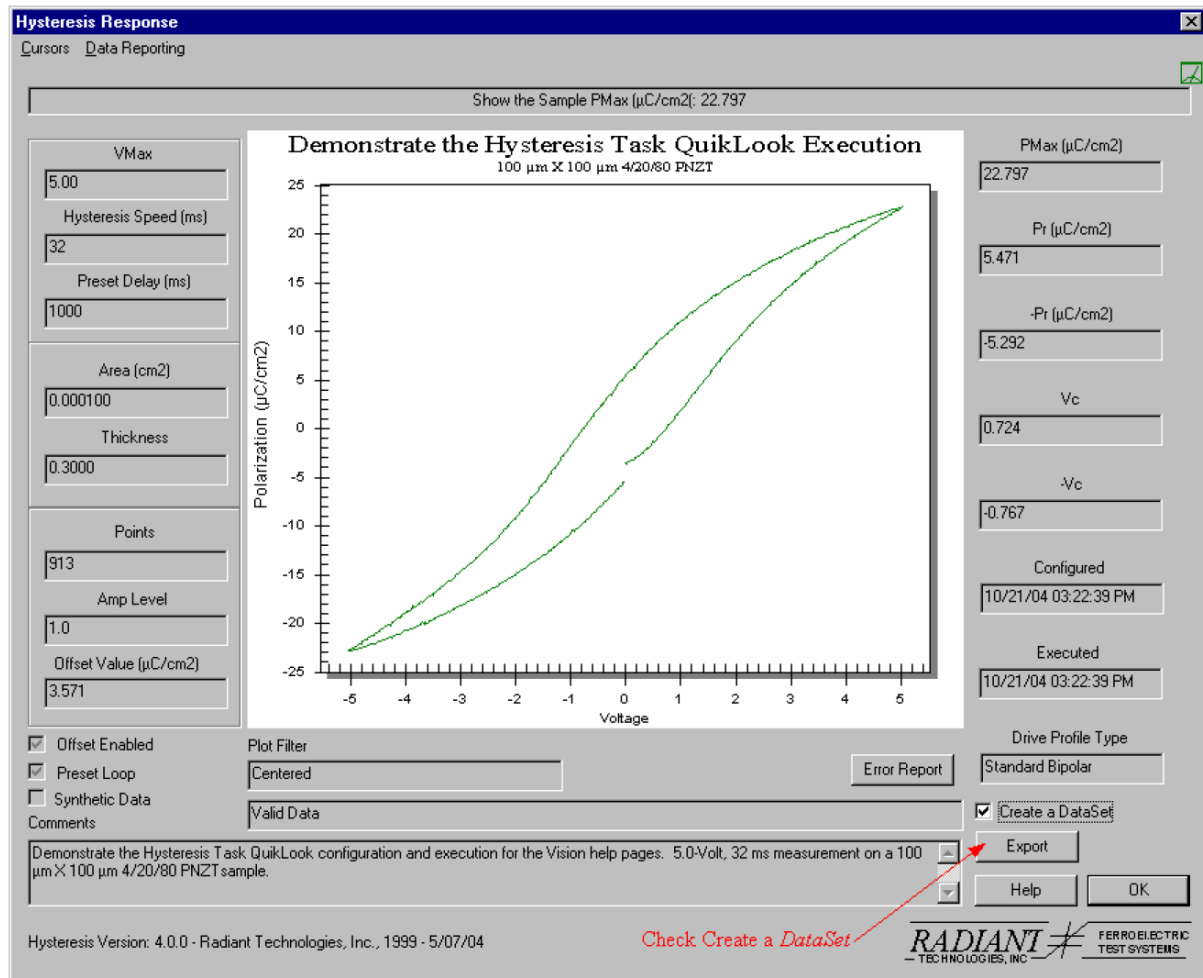
superficial de carga inducida por la polarización ferroeléctrica de la muestra. Los principales métodos de medida del Radiant (o “tasks” como se conocen habitualmente) se describen a continuación:

### 3.2.1 Hysteresis task

La funcionalidad Hysteresis task provee al usuario de la herramienta más general para caracterizar una muestra ferroeléctrica. Es necesario primero introducir los datos de espesor de la muestra y el área de los contactos. En esta funcionalidad se aplica una tensión alterna a la muestra en una serie de pasos de voltaje, como se puede ver en la figura 6. Es posible controlar el valor de la tensión máxima aplicada y el periodo de la señal alterna de voltaje. A cada paso de voltaje, la corriente inducida en la muestra por paso de voltaje es integrada y el valor de la integral es capturado y convertido en Polarización ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ). De esta forma es posible obtener un ciclo de histéresis de la polarización en función del campo eléctrico. Una vez realizada la medida, el Radiant devuelve una curva similar a la de la figura 7.



**Figura 6.** Señal de pulso triangular de tensión en el la funcionalidad Hysteresis task del equipo Radiant.



**Figura 7.** Parámetros de salida en la funcionalidad Hysteresis task del sistema de medida Radiant.

A partir de esta curva, en este caso ciclo de histéresis (ver figura 8), podemos extraer los siguientes parámetros:

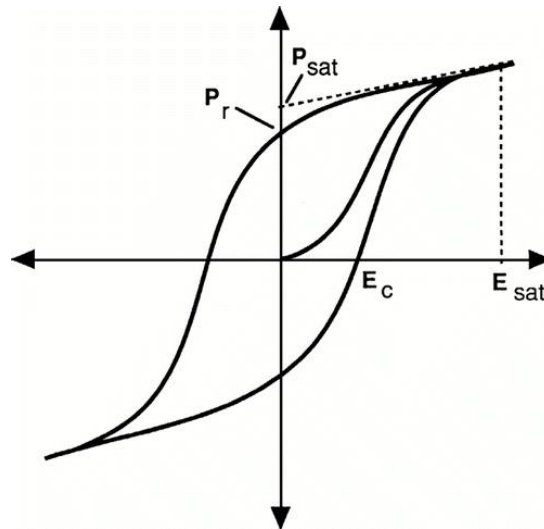
$P_{Max}$   $\equiv$  La polarización al máximo voltaje aplicado.

$+P_r$   $\equiv$  La polarización a cero voltios cuando el voltaje varía de positivo a negativo.

$-P_r$   $\equiv$  La polarización a cero voltios cuando el voltaje varía de negativo a positivo.

$+V_c$   $\equiv$  El voltaje en el que la polarización es cero cuando ésta conmuta de negativo a positivo.

$-V_c$   $\equiv$  El voltaje en el que la polarización es cero cuando ésta conmuta de positivo a negativo.



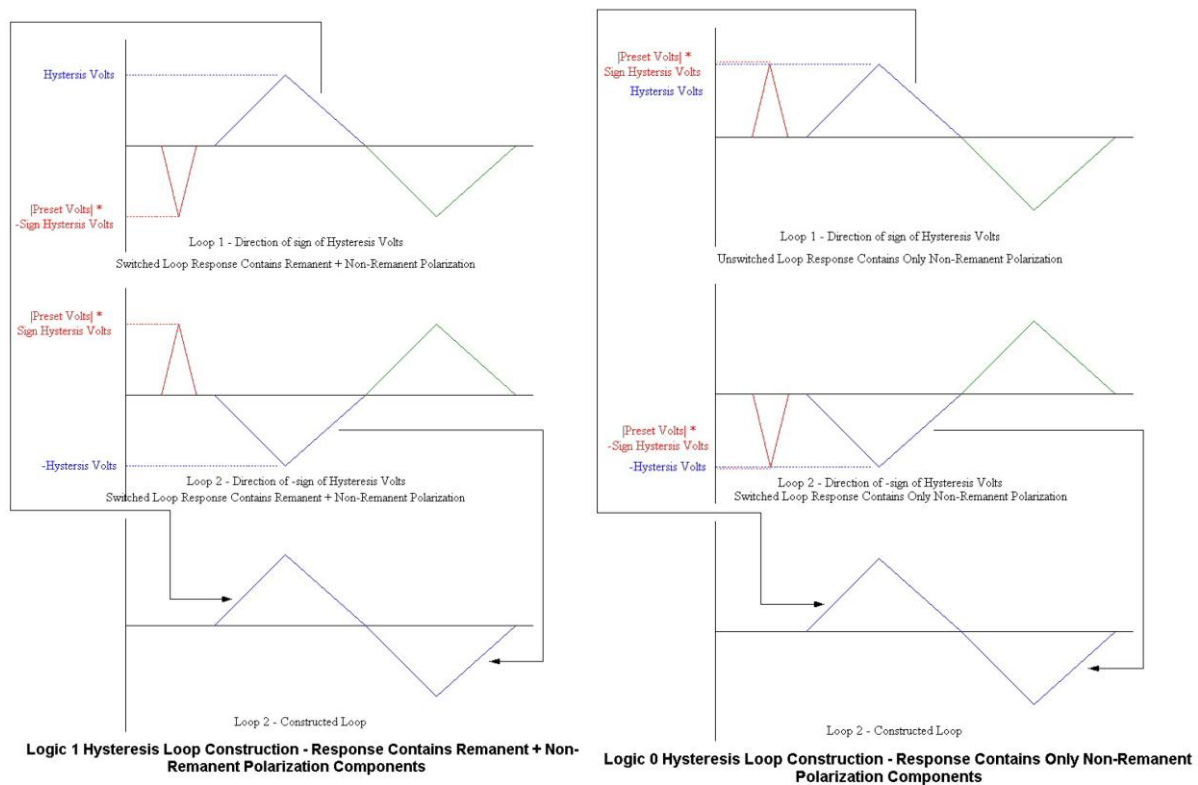
**Figura 8.** Ciclo de histéresis de la polarización en función del campo eléctrico, donde se pueden determinar los valores de polarización remanente ( $P_r$ ) y del campo coercitivo ( $E_c$ ).

### 3.2.2 Remanent Hysteresis task

La medida standard de histéresis descrita en el apartado anterior representa la respuesta total de la muestra frente al estímulo del voltaje. Esta respuesta puede ser modelada como la superposición de un número de elementos lineales parásitos conjuntamente con el mecanismo ferroeléctrico no lineal. Las componentes lineales del modelo ferroeléctrico incluyen capacidad lineal, resistencia y efectos de diodo. En una muestra ideal estas componentes de respuesta serían muy pequeñas respecto a la señal no lineal que es la de mayor interés para el investigador de memorias ferroeléctricas, pero desafortunadamente ésto no es siempre así. La respuesta de polarización no lineal de la muestra puede también ser modelada como dos o más componentes no lineales. Las dos componentes de mayor interés son la polarización remanente y la polarización no remanente. La polarización remanente es la de mayor interés, pues es aquél parámetro ferroeléctrico que mantiene su estado una vez conmutado y sirve como la característica de memoria de la muestra. La polarización no remanente también conmuta con la polarización remanente. No obstante, una vez la muestra ha vuelto a un voltaje inactivo, la polarización no remanente no mantiene su estado conmutado, y se realeatoriza. Dicha polarización no contribuye a las propiedades de memoria de la muestra. La medida de histéresis normalmente captura la respuesta conjunta de todas las componentes lineales y no lineales. La funcionalidad Remanent



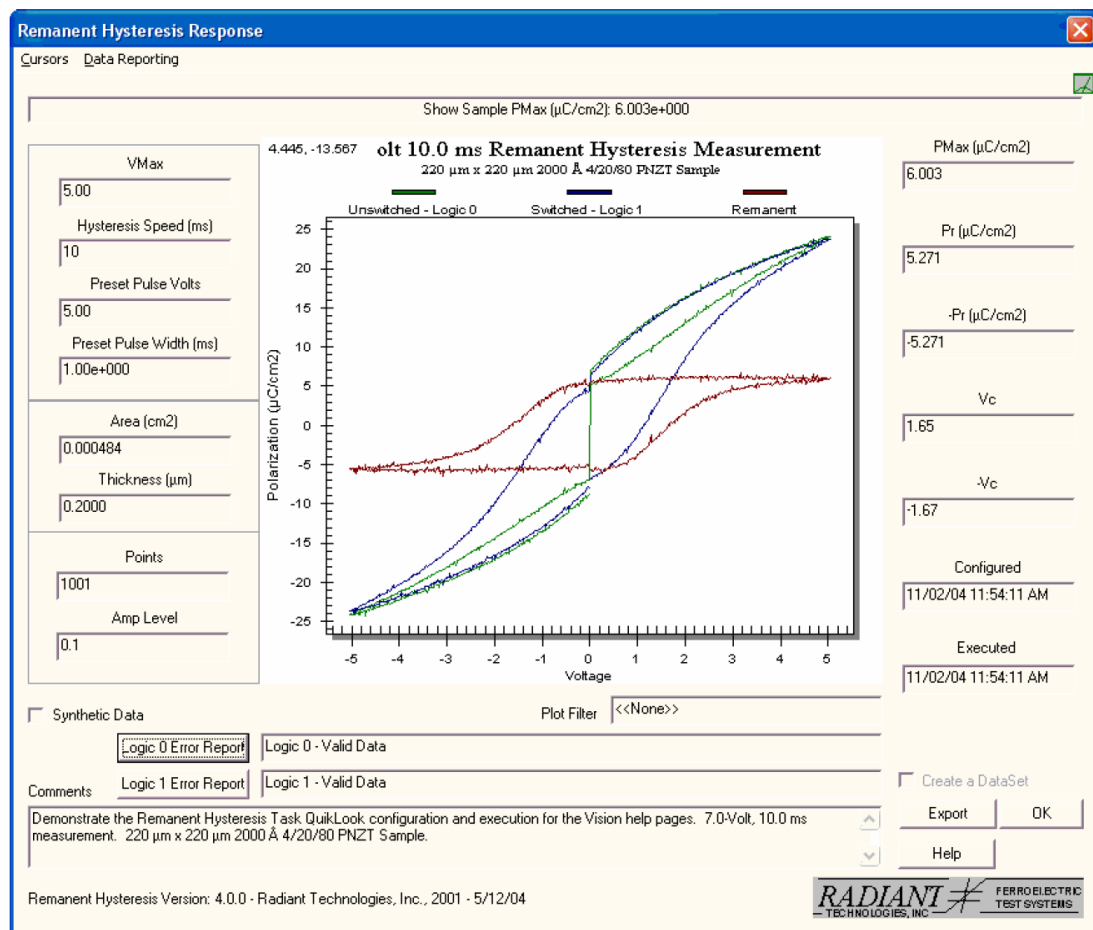
Hysteresis permite discriminar entre las distintas contribuciones a la polarización y en particular determinar la polarización remanente de forma más efectiva.



**Figura 9.** Implementación del ciclo Logic 1 y del ciclo Logic 0 de la funcionalidad Remanent Hysteresis.

El ciclo de histéresis de polarización únicamente remanente se obtiene por la combinación de dos ciclos de histéresis conocidos como Logic 1 y Logic 0. El ciclo Logic 1 representa una medida de histéresis en la cual ambos ramales están conmutando la muestra. Así pues, es la medida que contiene las polarizaciones remanente y no remanente discutidas arriba. El ciclo Logic 0 representa una medida de histéresis en la cual ningún ramal conmuta la polarización, esto es, contiene sólo la polarización no remanente. Restando Logic 0 de Logic 1 se obtiene el ciclo únicamente remanente. Como se muestra en la figura 9, el ciclo Logic 1 es creado antecediendo una medida de histéresis normal con un pulso prefijado que sitúa la muestra en una polarización que es opuesta a la dirección del primer ramal del pulso, lo que asegura que el primer ramal conmutará la muestra. La primera mitad de la respuesta de polarización de la muestra es guardada como la primera mitad de la respuesta de Logic 1. La polaridad

del pulso preprogramado y del ciclo de histéresis es invertida y la medida repetida, lo que asegura que una muestra que conmute al estado de polarización opuesto es también medida. La primera mitad de la respuesta de la muestra en este caso es guardada como la segunda mitad de la respuesta de Logic 1. La derivación de Logic 0 repite el proceso de Logic 1. Sin embargo, las polaridades del pulso prefijado han sido elaboradas para que concuerden con las polaridades del primer ramal en ambos ciclos de medida, lo cual asegura que el primer ramal no conmutará la muestra. Exceptuando esta diferencia, el ciclo Logic 0 está creado con idéntica analogía al ciclo Logic 1. El Radiant muestra conjuntamente las gráficas correspondientes a los ciclos Logic 1, Logic 0 y Remanent tal y como vemos en la figura 10.



**Figura 10.** Parámetros de salida de los tres ciclos Logic 1, Logic 0 y Remanent en Remanent Hysteresis Task

### 3.2.3 PUND task.

PUND (Positive Up, Negative Down) task es una funcionalidad del Radiant que efectúa una medida standard de caracterización de memorias ferroeléctricas basadas en una serie de cinco pulsos. El pulso inicial es utilizado para colocar la muestra en un estado de polarización inicial opuesto en signo a  $V_{MAX}$ . Por ello, ninguna medida es realizada como resultado de este pulso. El segundo pulso conmuta el signo de la polarización y mide la cantidad de polarización conmutada. Tras la medida, el voltaje se anula, permitiendo a la muestra relajarse para que toda la polarización no remanente se disipe. Después de este periodo, una segunda medida es realizada a 0 voltios. El tercer pulso es un gemelo del segundo, realizando las mismas medidas. En este caso, la polarización remanente de la muestra no está siendo conmutada, así que la polarización medida representará el contenido no remanente de la muestra. Los pulsos cuarto y quinto son imagen especular del segundo y el tercero, conmutando la muestra en la dirección  $-V_{MAX}$ .

Las medidas PUND establecen ocho parámetros medidos, mostrados en la tabla adjunta:

Pulse	Voltage Applied	Measured Value
1	$-V_{Max}$	None
2	$V_{Max}$	$P^*$
	0.0	$P_r^*$
3	$V_{Max}$	$P^\wedge$
	0.0	$P_r^\wedge$
4	$-V_{Max}$	$-P^*$
	0.0	$-P_r^*$
5	$-V_{Max}$	$-P^\wedge$
	0.0	$-P_r^\wedge$

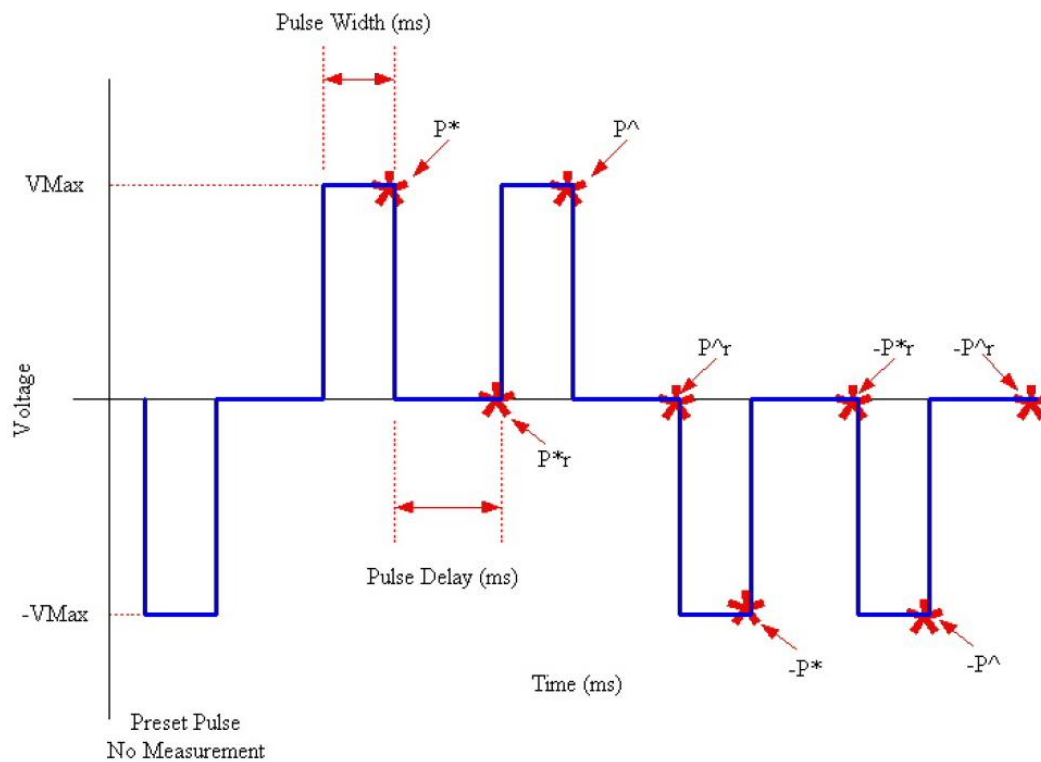
**Tabla 1.** Parámetros de salida PUND.

La polarización ferroeléctrica (remanente) se obtiene a partir de los resultados de la medida PUND como:

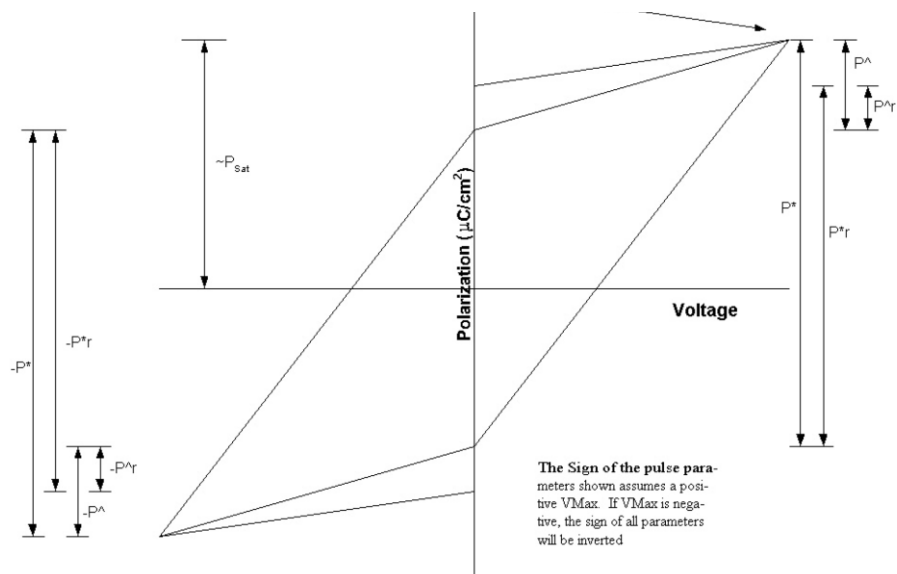
$$dP = P^* - P^\wedge; \text{ así como } dP_r = P_r^* - P_r^\wedge$$

Las figuras 12 y 13 muestran la forma de los pulsos en función del tiempo; así como la relación entre la conmutación de la polarización y el voltaje aplicado en los pulsos. En esta funcionalidad, el Radiant admite como parámetros de entrada el voltaje máximo aplicado (la

altura del pulso), el ancho temporal del pulso y el retardo (delay) entre pulsos, así como el área de los contactos y el espesor de la película delgada.



**Figura 12.** Pulsos de tensión e instantes de tiempo en los que mide.



**Figura 13.** Representación esquemática de los parámetros de salida de la funcionalidad PUND

Tras ejecutar el proceso de medida, el Radiant devuelve un perfil de polarización frente al cardinal del pulso, como se puede apreciar en la figura 14.

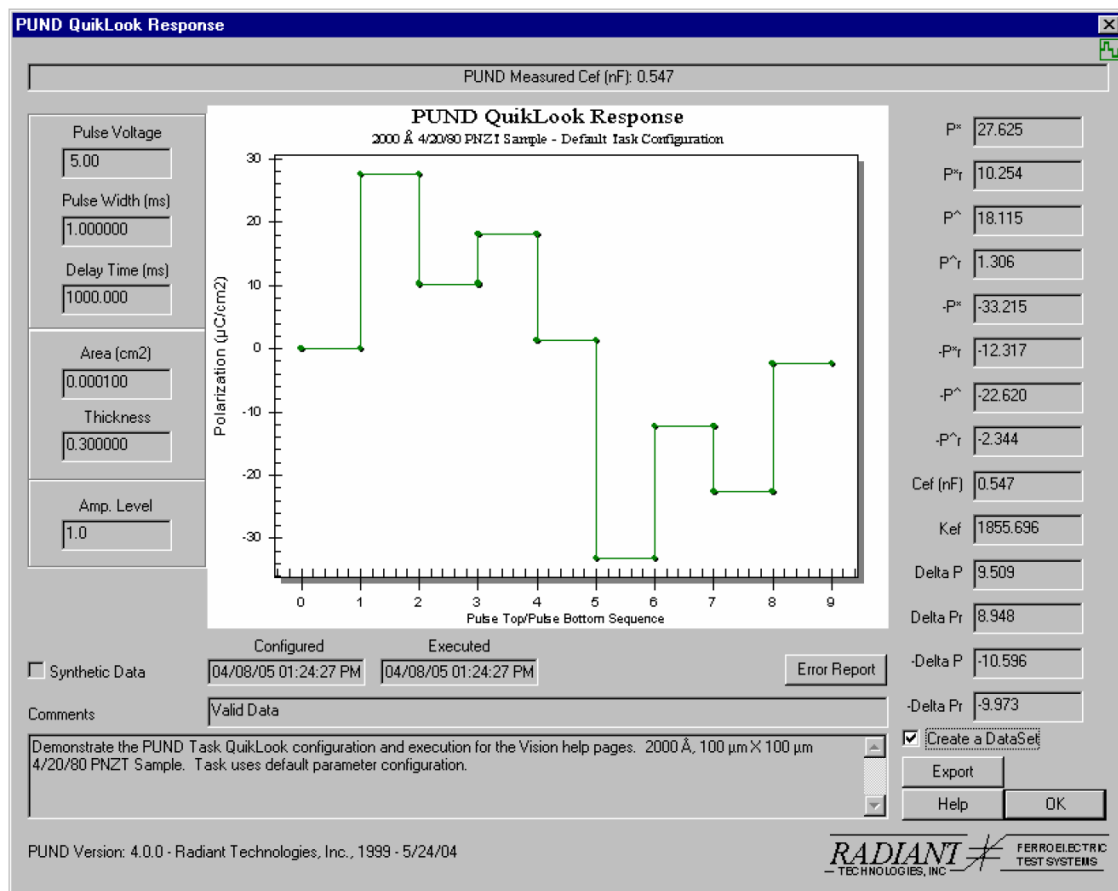
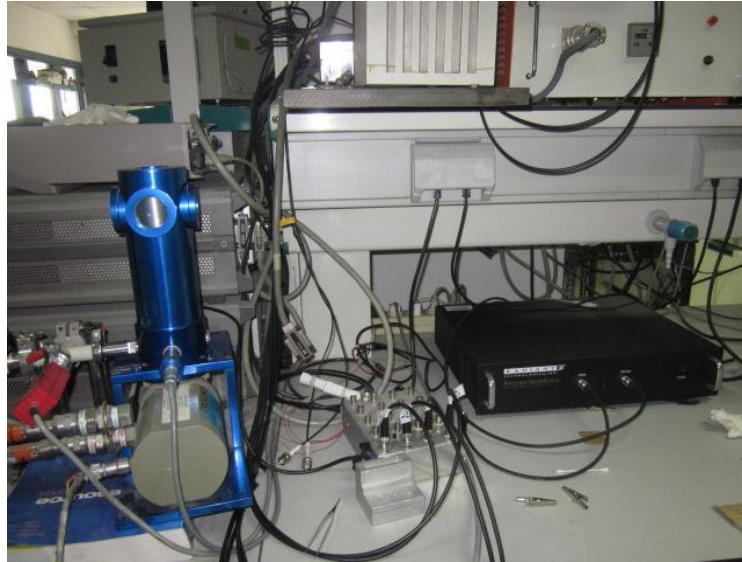


Figura 14. Perfil PUND

### 3.3 Sistema criogénico

Para la realización de medidas a temperatura variable entre 10 y 300 K se ha utilizado un criostato que consta de un refrigerador CRYOPHISICICS 22 de ciclo cerrado cuyo funcionamiento está basado en la expansión de He líquido comprimido de alta pureza, y de un compresor CTI 8200, que permite que el He líquido se expanda a través de los capilares. La muestra se coloca sobre un dedo frío de cobre en contacto térmico con el He expandido a través de dichos capilares. Por medio de una bomba rotatoria el sistema se sitúa a una presión de 10mTorr. Una resistencia calefactora alimentada por un controlador de temperatura LAKE SHORE 330 permite fijar y estabilizar un valor de temperatura con una precisión de 0.1 K [16].

El sistema lleva incorporados cables minicoaxiales para medidas de bajo ruido hasta una colección de pines situados junto al portamuestras. La figura 15 muestra una fotografía donde aparece el criostato utilizado junto al equipo Radiant.



**Figura 15.** Criostato (izqda.) y Radiant (dcha.)



**Figura 16.** Sistema Novocontrol (centro) para la espectroscopia de impedancias

### *3.4 Espectroscopia de impedancias (Novocontrol)*

La espectroscopia de impedancias es una técnica experimental que sirve para medir la respuesta dieléctrica de un material en función la frecuencia, y por tanto obtener información sobre la respuesta dinámica del mecanismo que origina la polarización eléctrica

en el material. El principio de medida de la impedancia a una determinada frecuencia es simple, consiste en aplicar a la muestra, a una temperatura dada, un voltaje sinusoidal de amplitud  $V=100$  mV y frecuencia  $f$  variable, y se mide una intensidad de corriente  $I$  sinusoidal de la misma frecuencia, pero desfasada un cierto ángulo  $\theta$  respecto al voltaje. La impedancia  $Z$  de la muestra es un número complejo que determina la relación entre los fasores voltaje y corriente ( $Z=V/I$ ). Conocida la impedancia es fácil obtener la admitancia  $Y=1/Z$ , y por tanto el valor de conductancia  $G$  y capacidad  $C$  de la muestra, puesto que  $Y=G+j\omega C$ .

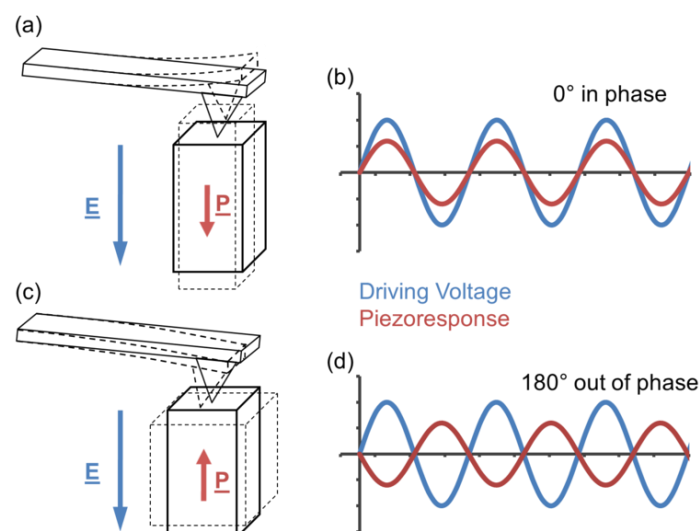
El equipo de espectroscopia dieléctrica utilizado en este trabajo es un Novocontrol BDS-80 (ver figura 16), que permite medir en un intervalo muy amplio de frecuencias entre  $10^{-3}$  y  $10^7$  Hz, y controlar la temperatura entre 120 y 600 K [18].

### 3.5 PFM

El microscopio de fuerza atómica y su variación conocida como Piezo-Force Microscopy (PFM) son apropiados para la caracterización de estructuras ferroeléctricas. Típicamente, la resolución en imagen en PFM es alrededor de 5nm – 30nm. La resolución alcanzable está limitada por el área contacto punta-muestra, que está determinada por el radio del vértice de la punta [15].

Aplicando una señal de voltaje DC, es posible “escribir” sobre los dominios ferroeléctricos, ya que se puede invertir el sentido del vector polarización para orientarlo en la dirección del campo eléctrico aplicado. Así pues, particularizando al marco de referencia del estudio que se está realizando, el PFM constituye un instrumento de apoyo que proporciona información cualitativa del sentido de polarización de los dominios ferroeléctricos [19].

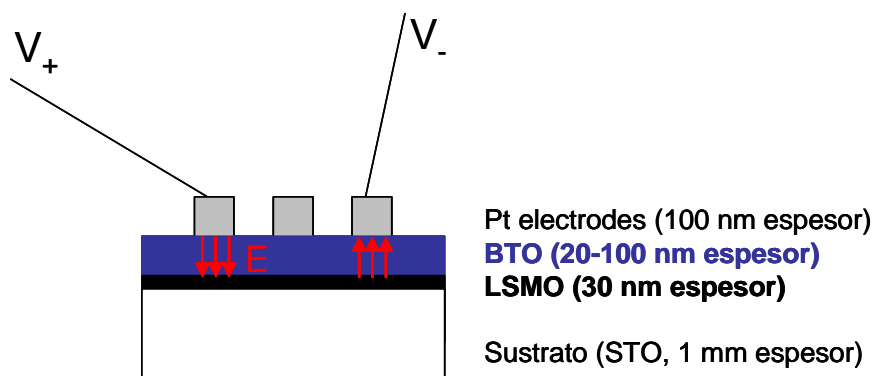
Asimismo, aplicando una señal de voltaje AC, es posible “leer” el estado de los dominios ferroeléctricos: si el campo eléctrico está dirigido en el mismo sentido que la polarización ferroeléctrica, el ferroeléctrico se dilatará en la dirección del campo. Si por el contrario, el campo eléctrico está dirigido en el sentido contrario que la polarización ferroeléctrica, el ferroeléctrico se contraerá en dicha dirección. De la medida del desfase entre el voltaje AC y la respuesta piezoeléctrica puede por tanto determinarse el sentido de la polarización en el material ferroeléctrico, como puede verse en la figura 17 [20].



**Figura 17.** Determinación de la polarización mediante el desfase entre voltaje y piezorespuesta en el PFM

#### 4. Resultados experimentales.

Las muestras que se han utilizado para la realización de este trabajo satisfacen determinados patrones comunes en su fabricación: por una parte son bicapas de  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) sobre  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO) crecidas en sustratos de  $\text{SrTiO}_3$  (STO), donde posteriormente y haciendo uso de una máscara mecánica se deposita platino (Pt) sobre el BTO para formar electrodos de forma circular; por otra parte los contactos se han efectuado en el platino, y por tanto el platino actúa como electrodo superior y el LSMO (metálico) como electrodo inferior, teniendo pues dos condensadores en serie de BTO. A efectos de campo eléctrico aplicado las muestras poseen pues un espesor doble al realmente utilizado en su nanofabricación (ver figura 18).

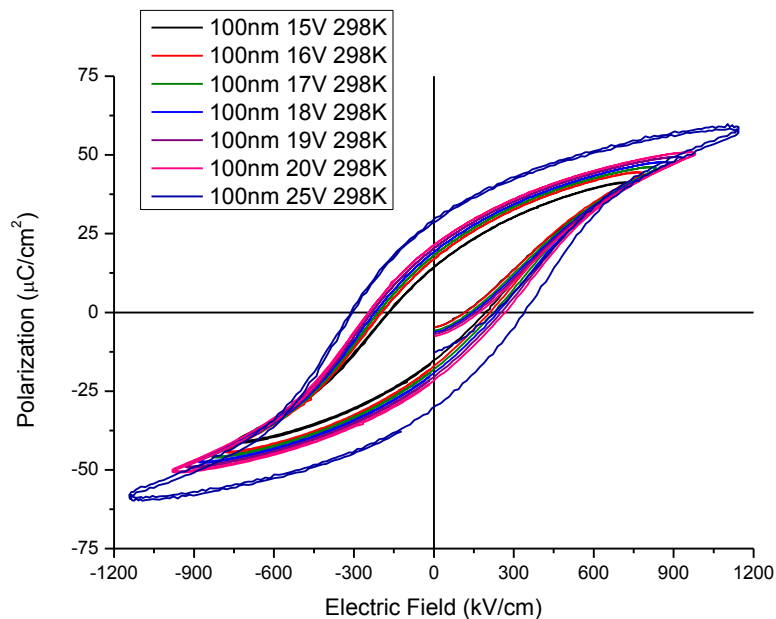


**Figura 18.** Representación esquemática de la configuración utilizada para las medidas eléctricas



#### 4.1 Caracterización ferroeléctrica. Saturación en voltaje a temperatura ambiente.

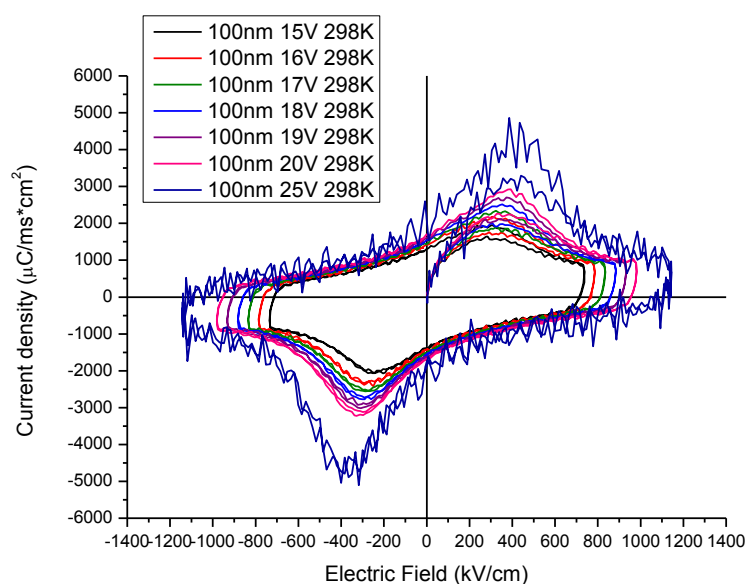
Se muestran en primer lugar resultados de una película delgada de BTO de 100 nm de espesor, donde la sección de los contactos de platino es  $A = 7.065 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ . Haciendo uso de la funcionalidad Hysteresis Task del Radiant, se han medido ciclos de histéresis para determinar la respuesta ferroeléctrica a temperatura ambiente (298 K) aplicando señales triangulares AC de distintos voltajes máximos entre 15 y 25V. Estos ciclos se han representado en la figura 19. Análogamente a como ocurre en los materiales ferromagnéticos, el material ferroeléctrico presenta ciclos menores de polarización debido a que no todos los dominios ferroeléctricos han conmutado su polarización, hasta llegar a los 25V, voltaje para el cual se obtiene un ciclo de histéresis donde la polarización ha llegado prácticamente a saturación.



**Figura 19.** Distintos ciclos de histéresis ferroeléctrica en función del campo eléctrico máximo aplicado.

Polarización vs campo eléctrico aplicado.

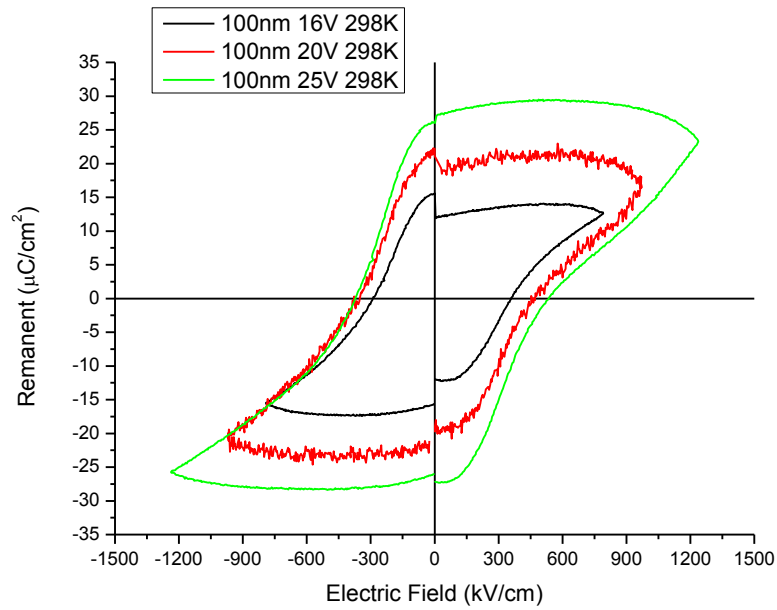
Derivando la polarización respecto al tiempo, punto a punto, y representando dicha derivada en función del campo eléctrico, obtenemos la densidad de corriente  $J$ , medida en  $\mu\text{C}/\text{ms} \cdot \text{cm}^2$ , que se ha representado en la figura 20.



**Figura 20.** Distintas curvas de densidad de corriente en función del campo eléctrico máximo aplicado.

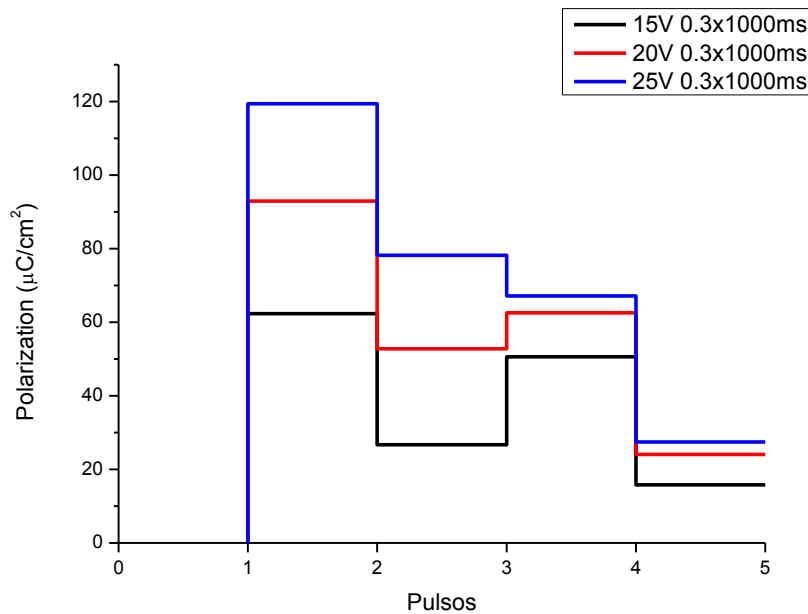
La curva representada en esta figura nos proporciona información acerca del campo coercitivo del material, esto es, los valores del campo eléctrico correspondientes al máximo y al mínimo de la curva, que resulta ser de unos 300-500 kV/cm, un valor significativamente mayor al del BTO bulk que es del orden de 50 kV/cm. El aumento del campo coercitivo al disminuir el espesor del ferroeléctrico es un efecto conocido [13]. También se obtiene información de la existencia de una contribución óhmica de la corriente, dada por la pendiente de la recta envolvente de la curva, que es debida a la existencia de una pequeña corriente de pérdidas. Y por último también de la contribución paraeléctrica de la capacidad a campos altos, y que origina el salto en la densidad de corriente. En los materiales paraeléctricos la polarización eléctrica es lineal frente al campo eléctrico, luego la densidad de corriente es un valor constante frente al campo eléctrico cuyo signo depende del de la variación del campo eléctrico.

Haciendo uso de la funcionalidad Remanent Hysteresis del Radiant, medimos los ciclos de histéresis Logic 1 y Logic 0 para obtener a partir de ellos los ciclos únicamente remanentes. En la figura 21 se muestran estos ciclos para distintos voltajes máximos aplicados. Puede observarse como los valores del campo coercitivo que se obtienen son similares a los obtenidos de la figura anterior, y como pueden también determinarse los valores de polarización remanente que resultan ser similares a los del BTO bulk.



**Figura 21.** Ciclos de Polarización únicamente remanente en función del campo eléctrico máximo aplicado.

Haciendo uso de la funcionalidad PUND del Radiant, aplicamos un conjunto de pulsos rectangulares con un ancho de 0.3ms y con un retardo (delay) entre pulsos de 1 s. Como se puede apreciar en el perfil de la figura 22, se han aplicado tensiones de 15V, 20V y 25V.



**Figura 22.** Medidas PUND a distintos voltajes máximos de pulso.

Los valores de polarización ferroeléctrica se han calculado como se detalla en el apartado experimental, y se exponen en la tabla 2. Al aplicar la tensión de saturación, la polarización ferroeléctrica satura a  $dP_r = 50.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

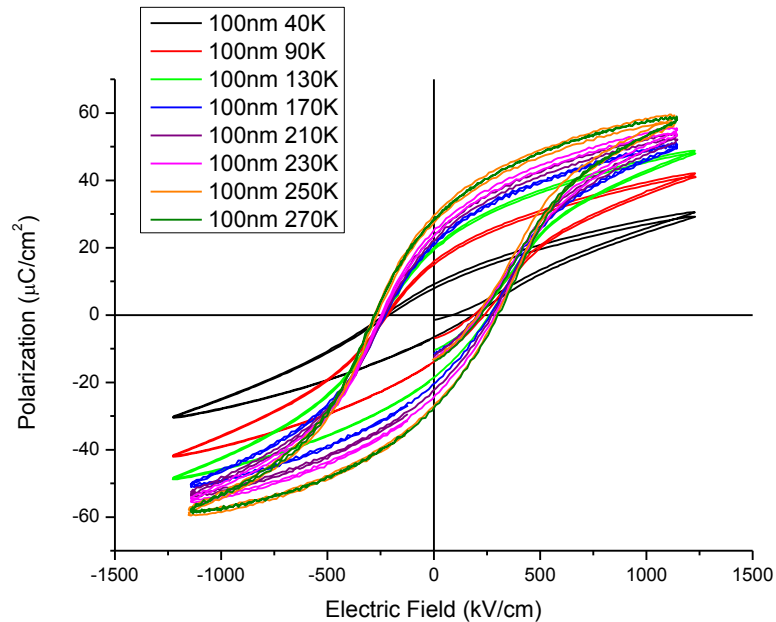
	$V_{MAX}=15V$	$V_{MAX}=20V$	$V_{MAX}=25V$
$dP(\mu C/cm^2)$	11,6679863	30,34306153	52,26116254
$dP_r(\mu C/cm^2)$	10,8442801	28,76877717	50,7732099
$-dP(\mu C/cm^2)$	-16,01961299	-33,45100356	-47,7109729
$-dP_r(\mu C/cm^2)$	-14,95570146	-32,15602772	-46,55311214

**Tabla 2.** Valores obtenidos a partir de las medidas PUND para la polarización de la muestra de 100 nm.

Asimismo, al alcanzar la tensión máxima de saturación 25V, la polarización ferroeléctrica se estabiliza, esto es, todos los dominios ferroeléctricos han conmutado su polarización. En los perfiles PUND, se puede observar esta peculiaridad comparando las magnitudes  $P_r^*$  y  $P^\wedge$  para distintos valores de la tensión máxima aplicada. Si  $P_r^* < P^\wedge$ , el valor de la polarización ferroeléctrica no es estable, luego para el valor de la tensión dada, no todos los dominios ferroeléctricos han conmutado su polarización. Si  $P_r^* > P^\wedge$ , el valor de la polarización ferroeléctrica es estable, luego para el valor de la tensión dada, todos los dominios ferroeléctricos han conmutado su polarización.

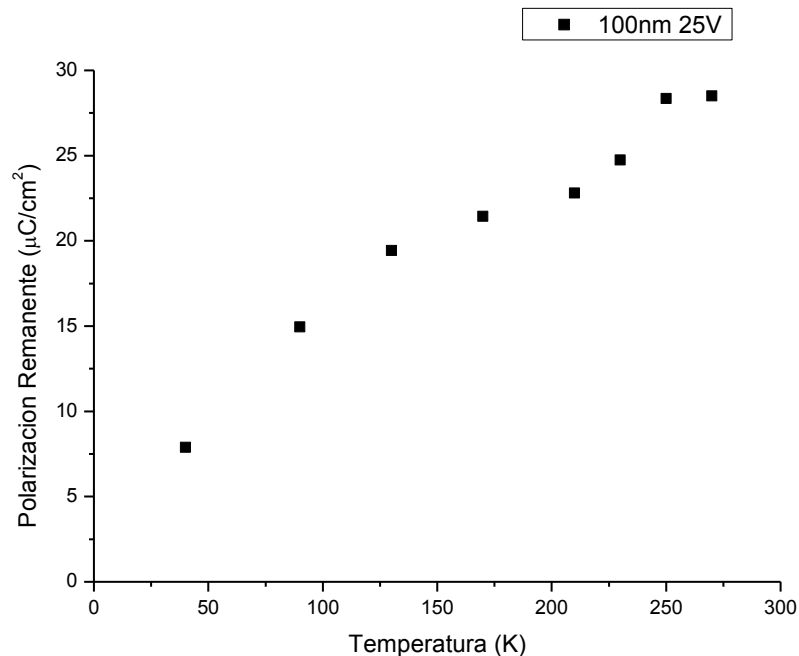
#### 4.2 Dependencia en temperatura.

A continuación se muestran los resultados de medir ciclos de histéresis (hasta 25 V) para distintos valores de temperatura entre 40 y 270 K (ver figura 23).



**Figura 23.** Variación de los ciclos de histéresis  $P(E)$  en función de la temperatura.

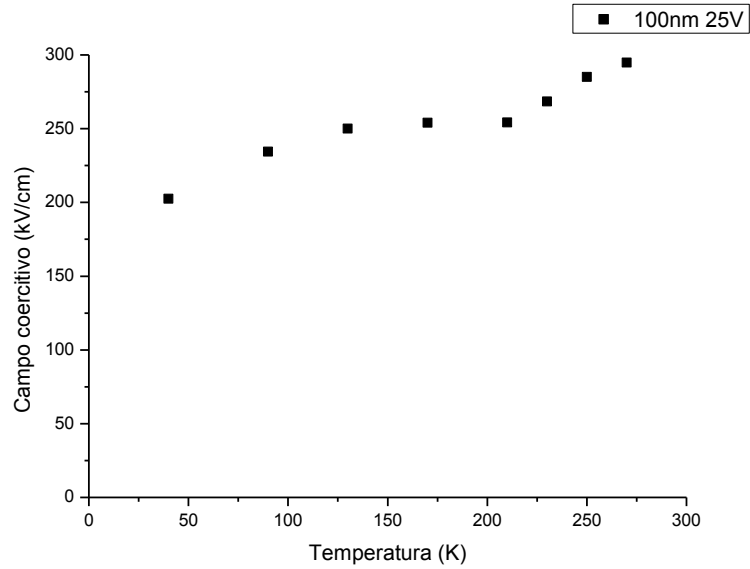
En la figura 24 se representa la variación de la polarización remanente con la temperatura. Dichos valores se han calculado como la semidiferencia entre los dos valores de la polarización a campo eléctrico nulo.



**Figura 24.** Variación de la polarización remanente en función de la temperatura del sistema extraído de los ciclos Hysteresis Task.

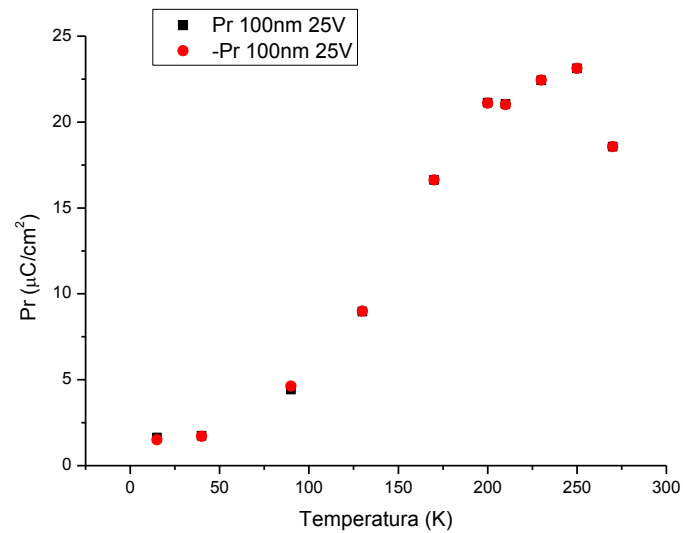
En un material ferromagnético, la remanencia suele aumentar al disminuir la temperatura, así como el valor del campo coercitivo. Sin embargo, en este experimento se observa que la polarización remanente y el campo coercitivo disminuyen al disminuir la temperatura. Una posible explicación que pudiera dar cuenta de este fenómeno sería que las paredes de dominio ferroeléctricas poseen una distribución estadística de energías de activación térmica, por lo que al disminuir la temperatura, habrá determinadas paredes de dominio que no sean fácilmente móviles y que por tanto no contribuyan a la polarización remanente pues haría falta un campo eléctrico mayor para polarizar todos los dominios.

La figura 25 muestra la variación del campo coercitivo en función de la temperatura. Dichos valores se han calculado como la semidiferencia entre los dos valores del campo eléctrico a polarización nula. Puede observarse una disminución del campo coercitivo al disminuir la temperatura. Esto es consistente con que los dominios más “blandos” son los únicos que contribuyen a la polarización al disminuir la temperatura.



**Figura 25.** Variación del campo coercitivo con la temperatura para la película delgada de BTO (100 nm).

Los ciclos Remanent Task permiten obtener también los valores de la polarización remanente en función de la temperatura del sistema. Esta funcionalidad nos proporciona los valores del parámetro  $P_r$  de polarización remanente. Se puede observar en la figura 26 que los datos son consistentes con los de la figura 24, pues la tendencia de ambas curvas es similar.



**Figura 26.** Valores del parámetro  $P_r$  en función de la temperatura.

Para estudiar la respuesta dinámica de los dominios ferroeléctricos y confirmar la hipótesis de que al disminuir la temperatura disminuye la fracción de dominios que conmutan su polarización, se han realizado medidas de relajación tanto en el dominio del tiempo (medidas PUND) como en el dominio de la frecuencia (espectroscopia de impedancia).

#### **4.3 Medidas de relajación**

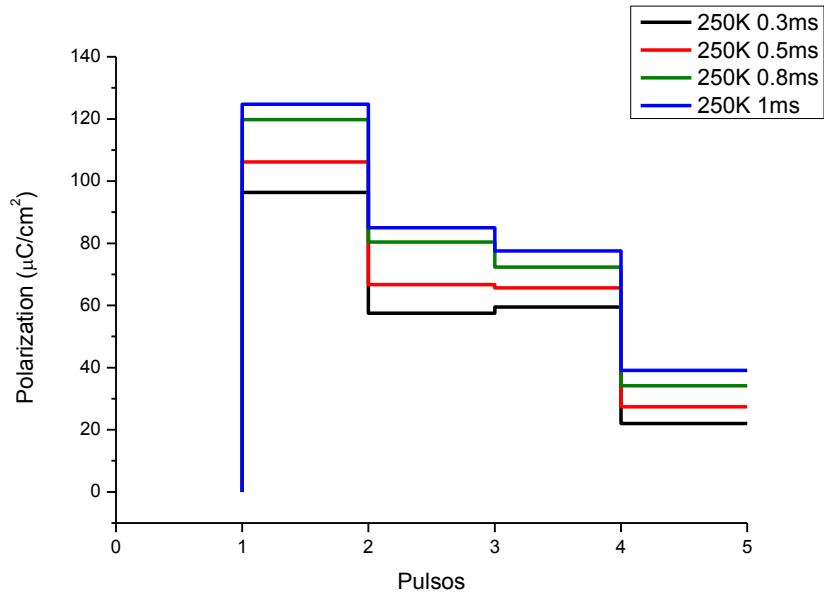
##### **4.3.1 Perfiles PUND con el Radiant**

Los perfiles PUND que se observan en las figuras 27 y 28 han sido tomados a las temperaturas de 250K y 200K respectivamente, y permiten estimar el tiempo de relajación de los dominios ferroeléctricos, o lo que es lo mismo, el tiempo necesario para que las paredes de dominio ferroeléctricas reaccionen siguiendo al campo eléctrico. Para estimar el tiempo de relajación se sigue un criterio análogo al que se ha seguido para la estabilidad de la polarización ferroeléctrica:

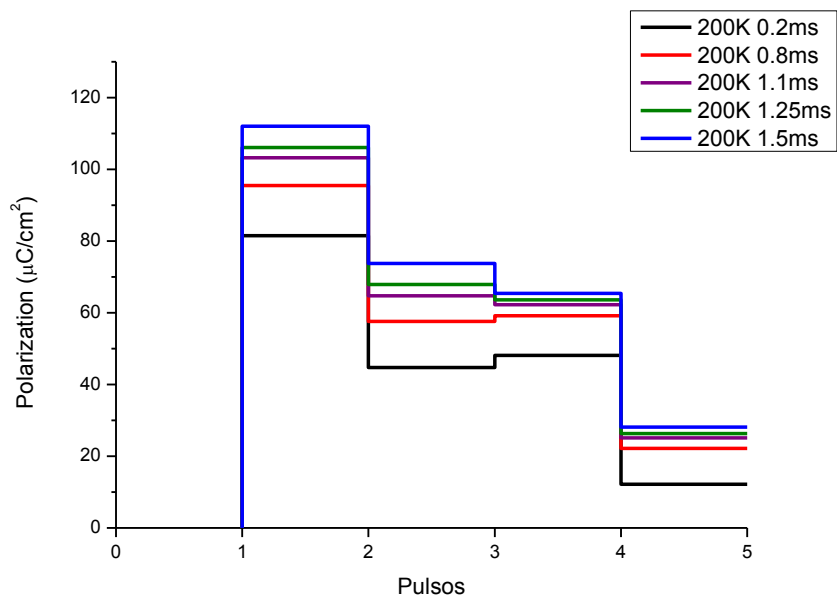
Si  $P_r^* < P^{\wedge}$ , el valor de la polarización ferroeléctrica no es estable, luego para el ancho de pulso de tensión especificado, no todos los dominios ferroeléctricos han tenido el tiempo suficiente para seguir al campo eléctrico y no han podido conmutar pues su polarización;

Si  $P_r^* > P^{\wedge}$ , el valor de la polarización ferroeléctrica es estable, luego para el ancho de pulso de tensión especificado, todos los dominios ferroeléctricos que invierten su polarización han tenido el tiempo suficiente para seguir al campo eléctrico.

Como se observa en las figuras, prefijando el voltaje a 25V y variando el ancho del pulso, obtenemos distintos perfiles. Así, el tiempo de relajación en dominios ferroeléctricos a la temperatura de 250K está estimado en aproximadamente 0.5ms. De manera análoga el tiempo de relajación de dominios ferroeléctricos a la temperatura de 200K está estimado en 1.1ms.



**Figura 27.** Tiempo de relajación en dominios ferroeléctricos estimado en aproximadamente 0.5 ms a la temperatura de 250K



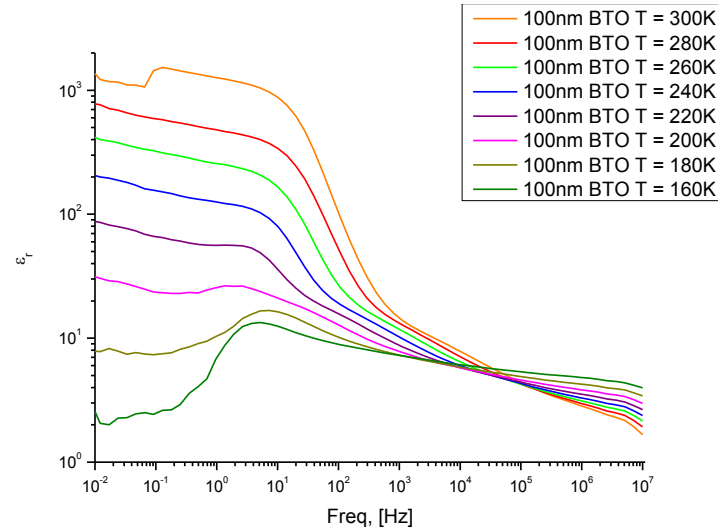
**Figura 28.** Tiempo de relajación de dominios ferroeléctricos estimado en 1.1ms a la temperatura de 200K.

#### 4.3.2 Medidas de espectroscopia de impedancias.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para la capacidad, siempre todavía para la muestra de espesor de 100 nm. La capacidad  $C$  es proporcional a la permitividad

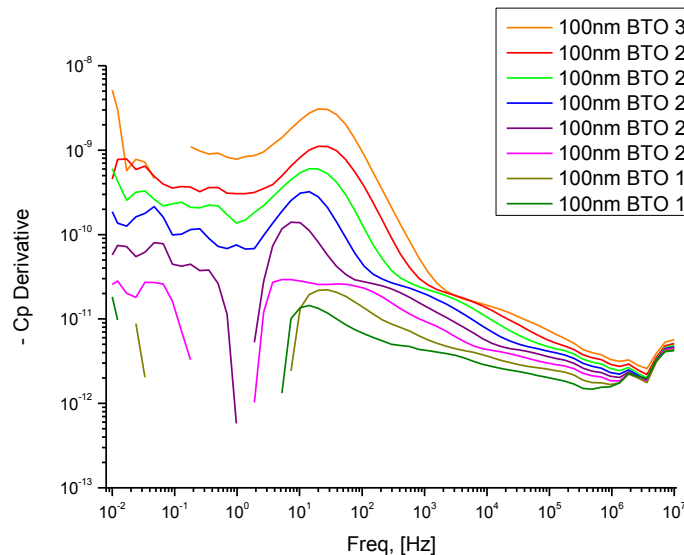


dieléctrica,  $\epsilon$ , del material ( $C = \epsilon \epsilon_0 \frac{S}{d}$ ) y por tanto a su polarización en función de la frecuencia (S y d representan el área y espesor del condensador, y  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío). La figura 29 muestra la dependencia de la permitividad con la frecuencia (entre  $10^{-2}$  Hz a  $10^7$  Hz) a distintas temperaturas.



**Figura 29.** Conjunto de isotermas de  $\epsilon_r$  en función de la frecuencia

Se observa en la figura la presencia de al menos un proceso de relajación, cuyo tiempo de relajación apenas depende de la temperatura. Para analizar más claramente la presencia de dicha relajación, se representa en la figura 30 la derivada de la capacidad respecto al logaritmo de la frecuencia.



**Figura 30.** Derivada de la capacidad en función del logaritmo en base 10 de la frecuencia.

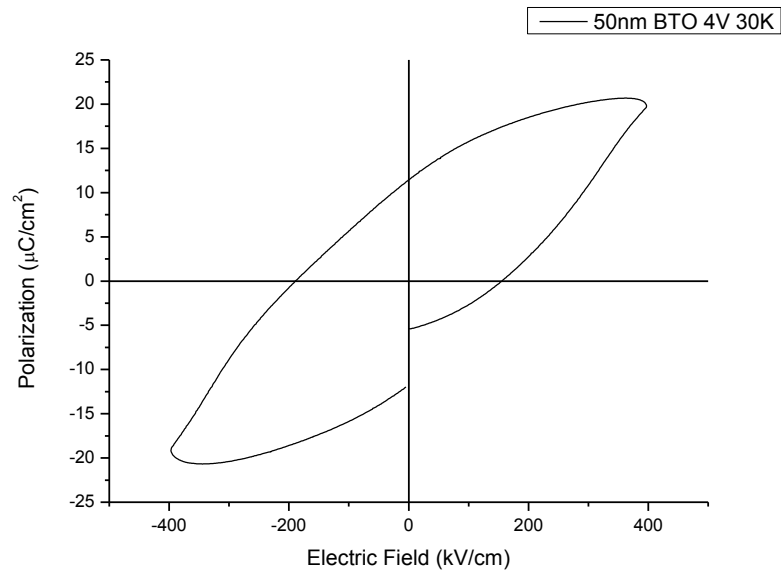
A la vista de los picos observados en la figura 30 se evidencia la presencia de dos mecanismos de relajación: uno cuyo tiempo característico es del orden de 8 ms a temperatura ambiente y que apenas depende de la temperatura; y otro que ocurre a más

alta frecuencia y cuyo tiempo de relajación depende claramente de la temperatura y resulta estar térmicamente activado con una energía de 0.2 eV. Este último mecanismo es frecuentemente observado en materiales ferroeléctricos en película delgada como consecuencia de la acumulación de carga eléctrica en las intercaras con los electrodos cuando existen pequeñas corrientes de pérdidas.

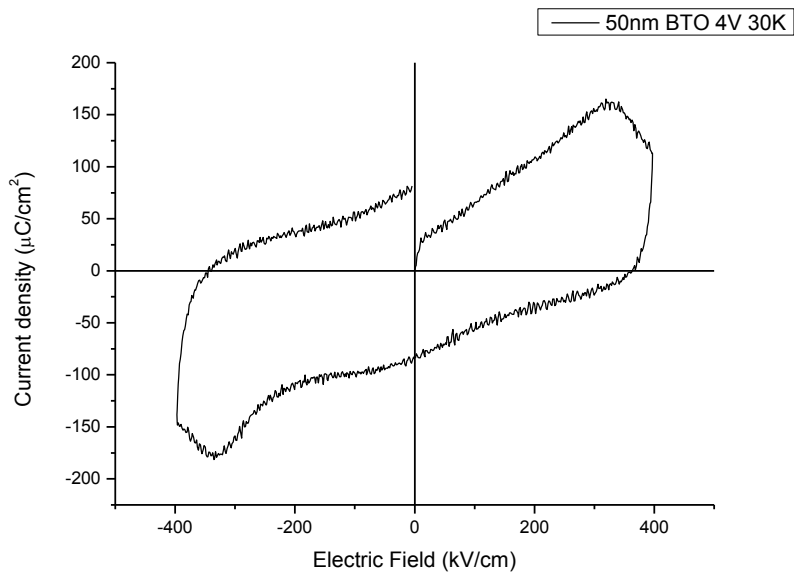
En cuanto al mecanismo dominante, la presencia de picos bien definidos podría corresponderse efectivamente con la respuesta dinámica de dominios ferroeléctricos, si bien los tiempos de relajación no son exactamente iguales a los determinados por las medidas PUND, esta diferencia puede deberse a las distintas condiciones empleadas en cada medida.

#### ***4.4 Dependencia con el espesor.***

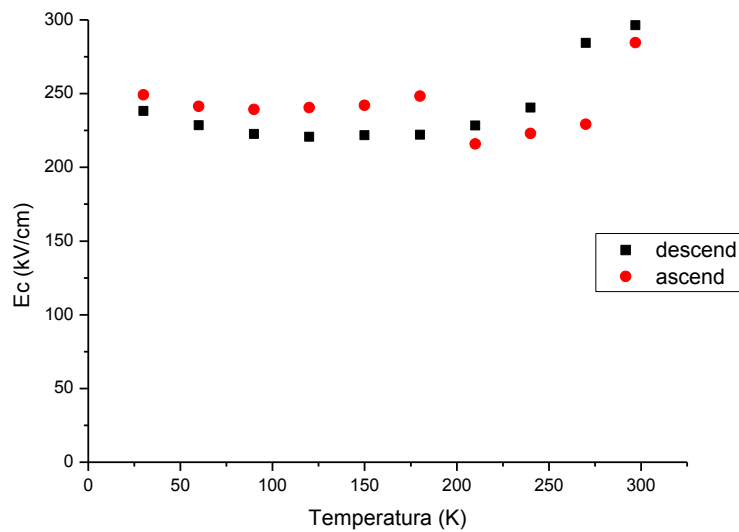
Además de la muestra de espesor de 100 nm se han crecido y medido también muestras con menor espesor, de hasta 20 nm. La figura 31 muestra un ciclo de histéresis obtenido mediante la función Hysteresis Task con el Radiant para una muestra de espesor 50 nm. Aunque la forma de la curva sugiere que efectivamente existe una polarización ferroeléctrica, el ciclo está muy ensanchado debido a una contribución importante de la corriente de pérdidas a la medida de carga. En estas condiciones es difícil estimar adecuadamente los valores de polarización remanente y campo coercitivo. Procediendo a representar la corriente total en función del campo (ver figura 32) puede observarse claramente la existencia de una contribución lineal (óhmica) a la corriente asociada a las pérdidas. No obstante, resulta también claramente visible la existencia de máximos asociados a la inversión de la polarización ferroeléctrica, para un valor del campo coercitivo de 300 kV/cm, similar al obtenido para un espesor de 100 nm. Se observa también una contribución paraeléctrica por el salto al invertir el sentido en la variación del voltaje. Con este procedimiento se ha podido determinar la variación del campo coercitivo con la temperatura. Los valores obtenidos se representan en la figura 33, y están en razonable acuerdo con los determinados para la muestra de 100 nm en todo el rango de temperaturas. Las medidas han sido tomadas bajando la temperatura (descend) y subiendo la temperatura (ascend), no observándose cambios significativos con la historia térmica del material.



**Figura 31.** Ciclos de histéresis ferroeléctrica (Polarización vs campo eléctrico aplicado) a 30 K y una tensión máxima de 4 V, para la muestra de 50 nm de espesor.

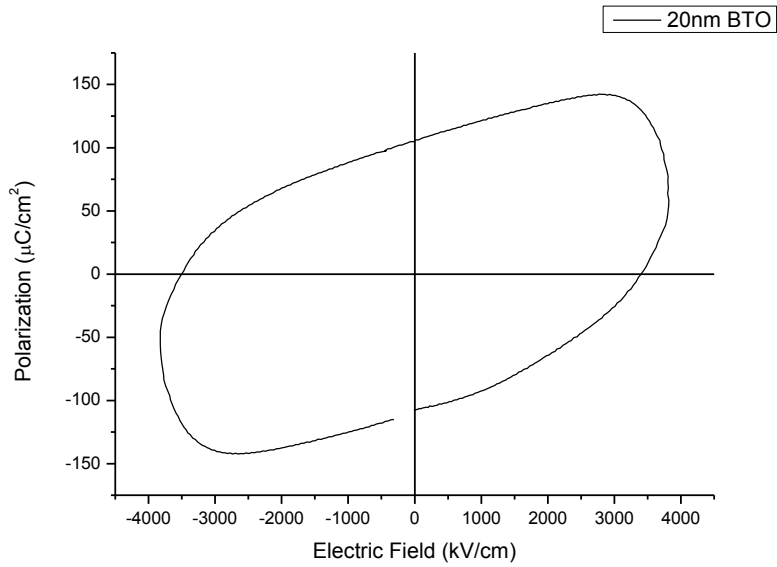


**Figura 32.** Curvas de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado, a 30 K y una tensión máxima de 4 V, para la muestra de 50 nm de espesor.

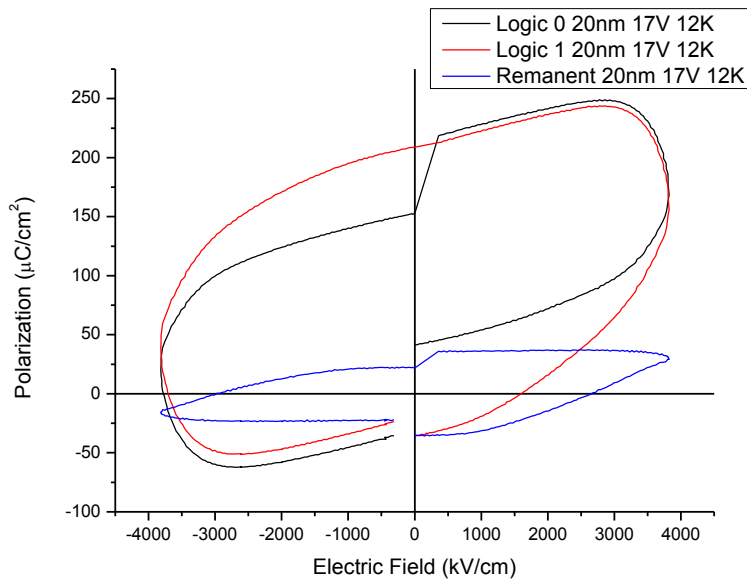


**Figura 33.** Variación del campo coercitivo con la temperatura para la película delgada de BTO (50 nm).

En relación al aumento de las corrientes de pérdidas al disminuir el espesor, hay que comentar que no es un efecto simplemente geométrico. Probablemente esté asociado a la existencia de una mayor densidad de “pinholes” que atraviesa la muestra de electrodo a electrodo contribuyendo a un canal de conducción electrónica en paralelo con la respuesta ferroeléctrica del material. Este efecto se hace mucho más pronunciado cuando se mide el ciclo de histéresis similar en una muestra de 20 nm (ver figura 34). En este caso la corriente de carga libre domina sobre la contribución de la corriente de polarización, y el ciclo no corresponde con el esperado para un ferroeléctrico. No obstante, todavía es posible utilizar las funciones del Radiant, tales como Remanent Hysteresis para intentar obtener un ciclo de polarización remanente donde se elimine el efecto de las corrientes de pérdidas y de la capacidad paraeléctrica. La figura 35 muestra el ciclo obtenido con esta función para la muestra de 20 nm, con una tensión máxima de 17 V y a una temperatura de 12 K. La polarización remanente que se obtiene de estas medidas tiene un valor aproximado de  $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , consistente con el valor esperado para BTO, pero el valor de campo coercitivo parece demasiado elevado aún tratándose de una película tan delgada.

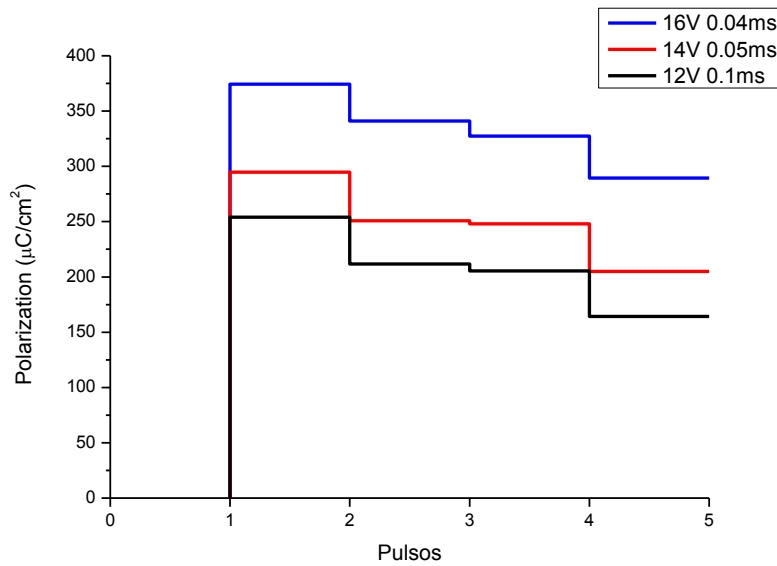


**Figura 34.** Ciclos de histéresis ferroeléctrica (Polarización vs campo eléctrico aplicado) a 12 K y una tensión máxima de 17 V, para la muestra de 20 nm de espesor.



**Figura 35.** Ciclos de histéresis ferroeléctrica (Polarización vs campo eléctrico aplicado) a 12 K y una tensión máxima de 17 V, para la muestra de 20 nm de espesor. La figura muestra los ciclos Logic 0 y Logic 1, así como su diferencia para obtener la polarización remanente.

También se han realizado medidas PUND de la muestra de 20 nm para intentar discriminar de forma efectiva su carácter ferroeléctrico. En la figura 35 se muestran los resultados de estas medidas a 12 K y a valores de tensión de 12V, 14V y 16V. Puede observarse en la figura 36 que la muestra satura a un valor de tensión de 16V, proporcionando un valor de la polarización ferroeléctrica  $dP_r = 50.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .



**Figura 36.** Medidas PUND a distintos voltajes máximos de pulso,  $T = 12 \text{ K}$ , para la muestra de espesor 20 nm.

Los valores obtenidos para la polarización ferroeléctrica se han calculado como se detalla en el apartado experimental, y se exponen en la tabla 3.

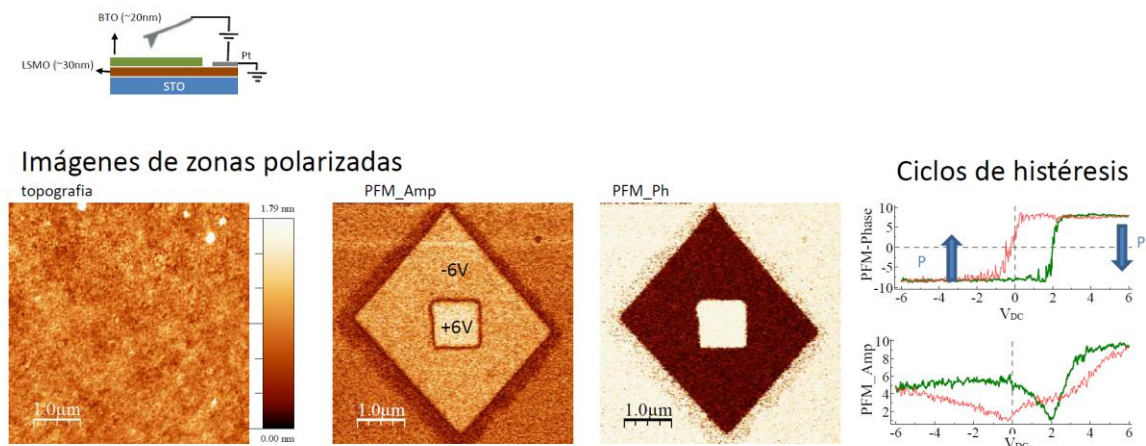
	$V_{\text{MAX}}=12\text{V}$	$V_{\text{MAX}}=14\text{V}$	$V_{\text{MAX}}=16\text{V}$
$dP(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	48.4359	47.7791	46.92478
$dP_r(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	47.4361	45.8136	51.5838
$-dP(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	-29.1512	-35.9956	-37.8580
$-dP_r(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	-28.4228	-35.2186	-37.1553

**Tabla 3.** Valores obtenidos a partir de las medidas PUND para la polarización de la muestra de 100 nm.

#### 4.5 Medidas de respuesta piezoeléctrica con PFM.

Tratándose de películas muy delgadas donde la corriente de fugas es tan elevada que enmascara la corriente polarización asociada a la inversión de polarización remanente en un ferroeléctrico, existe la posibilidad de utilizar medidas de PFM para determinar si el material posee polarización remanente, aunque en este caso es difícil cuantificar el valor de remanencia y de campo coercitivo del material. Se incluyen en esta memoria los resultados de la caracterización con esta técnica de la muestra de BTO de espesor 20 nm, llevado a cabo por las doctoras Mar García Hernández y Carmen Munuera del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid.

Como se detalla en el apartado experimental, el PFM proporciona información cualitativa del sentido del vector de polarización ferroeléctrica, de modo que las medidas de fase sólo producen dos valores de polarización “up” o “down” dados por dos colores distintos en las imágenes obtenidas. En este caso, el color oscuro se corresponde con la polarización hacia arriba “up”, mientras que el color claro se corresponde con la polarización hacia abajo “down”.



**Figura 37.** Medidas de PFM para la muestra de espesor 20 nm. El esquema de medida muestra la forma de aplicar una tensión a la punta para generar un campo eléctrico e inducir una polarización ferroeléctrica en el BTO. Las imágenes muestran un contraste topográfico, así como la señal de amplitud y fase de la respuesta piezoeléctrica en relación a la tensión AC aplicada para “leer” la polarización. Las zonas marcadas como -6V y +6V se corresponden con estados de polarización “up” y “down” respectivamente (ver texto).

El procedimiento seguido es aplicar sobre una región de la muestra con la punta del microscopio (ver esquema de la figura 36) una tensión DC negativa de -6 V, de forma que se induzca una polarización “up” en dicha región de sólo unas pocas micras cuadradas. Posteriormente, en una zona de menor tamaño dentro de la región anterior se aplica con la punta una tensión positiva de +6 V para invertir la posible polarización ferroeléctrica y que su valor remanente apunte en la dirección “down”. A continuación se procede a realizar una lectura de la polarización ferroeléctrica mediante la aplicación en la punta de una tensión AC, observándose un contraste en la medida de desfase entre la tensión AC y la piezorespuesta (ver apartado experimental). La figura 36 muestra las imágenes obtenidas tanto en amplitud como en fase, donde se observa claramente como efectivamente la película de BTO de espesor 20 nm mantiene su carácter ferroeléctrico, aunque la elevada corriente de fuga haga casi imposible su caracterización con medidas eléctricas. Este resultado confirma los resultados obtenidos de las medidas PUND y de Remanencia con el equipo Radiant.



## 5. Conclusiones.

En este trabajo de investigación se han crecido películas delgadas de espesor nanométrico de titanato de bario, con espesores entre 20 y 100 nm, y se ha realizado la caracterización de sus propiedades ferroeléctricas. Las medidas eléctricas se han realizado utilizando contactos de platino como electrodo superior, mientras que como electrodo inferior se ha utilizado una película metálica, de 30 nm de espesor, de manganita de lantano y estroncio, crecida entre el sustrato de titanato de estroncio y la película de titanato de bario. La utilización de indio o pintura de plata en lugar de platino proporcionó siempre peores resultados. Se ha procedido a la instalación y puesta en funcionamiento de un equipo Radiant de caracterización de ferroeléctricos y un criostato de He de ciclo cerrado en un montaje experimental que permite la caracterización ferroeléctrica de muestras en un rango de temperaturas entre 10 y 300 K.

Mediante distintos procedimientos de medida que posibilita el equipo Radiant, tales como ciclos de histéresis, histéresis remanente, o medidas PUND, se ha podido determinar la polarización remanente y el campo coercitivo de las muestras analizadas, así como su variación con la temperatura y con el espesor de titanato de bario. A partir de estas medidas se ha encontrado que la disminución de la polarización remanente al disminuir la temperatura podría deberse a la posible existencia de dominios ferroeléctricos que no llegan a invertir su polarización al bajar la temperatura. Esta hipótesis se ha confirmado mediante el estudio de la relajación de la polarización con medidas de espectroscopia de impedancia en un rango amplio de frecuencias entre 10 mHz y 10 MHz. Se ha encontrado asimismo que el tiempo característico de respuesta dinámica de los dominios ferroeléctricos es del orden de 1 ms. La presencia de “pinholes” da lugar a pequeñas corrientes de pérdidas en las muestras de 100 nm de espesor, que se hacen relevantes en las muestras más delgadas, y dificultan en estas últimas muestras la determinación de su ferroelectricidad a partir de medidas eléctricas. Para confirmar el carácter ferroeléctrico en este caso se han realizado medidas de respuesta piezoeléctrica en muestras de titanato de bario de 20 nm de espesor, confirmando la existencia de polarización remanente también en estas muestras.

## **BIBLIOGRAFIA**

- [1] Vincent Garcia & Manuel Bibes, Nature, volumen 483, 279, 15 Marzo 2012
- [2] Lee et al. Advanced Materials, 24, 2012, 402 – 406
- [3] M. Dawber et al. Reviews of Modern Physics, volumen 77, 1083, Octubre 2005
- [4] J. H. Haeni et al. Nature, volumen 430, 758, 12 Agosto 2004.
- [5] Takaaki Tsurumi et al. Applied Physics Letters, volumen 85, 5016, 22 Noviembre 2004
- [6] K. J. Choi et al. Science, volumen 306, 1005, 2 Diciembre 2005
- [7] O. Trithaveesak et al. Journal of Applied Physics, volumen 98 114101 (2005)
- [8] A. Roelofs et al, Applied Physics Letters, vol. 81, 5231, (2002)
- [9] Chu et. Al, Nature Materials, vol. 3, 87, (2004)
- [10] Huang et al., Physical Review B, 73, 212104 (2006)
- [11] K. Abe et al., Journal of Applied Physics, vol. 91, 323, (2002)
- [12] E. Y. Tsymbal et al. MRS. Bulletin, volumen 37, 138, Febrero 2012
- [13] K. Rabe et al., Physics of Ferroelectrics. A modern Perspective. Topics in Applied Physics, vol. 105 (2007)
- [14] “Electronic an Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures” J. Singh
- [15] G. Catalán et. Al, Reviews of Modern Physics, vol. 84, 119, (2012)
- [16] Tesis doctoral de Javier García Barriocanal, Universidad Complutense de Madrid (2007)
- [17] [www.ferrodevices.com](http://www.ferrodevices.com)
- [18] Tesis doctoral de Alberto Rivera Calzada, Universidad Complutense de Madrid (2001)
- [19] A. Gruverman et al. Applied Physics Letters, 87, 082902 (2005)
- [20] <http://www.asylumresearch.com/Applications/PFMAppNote/PFMAppNote.shtml>